ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 JUIN 1924.

PRÉSIDENCE DE M. GUILLAUME BIGOURDAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'en raison des fêtes de la Pentecôte la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mardi 10 juin prochain au lieu du lundi 9.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Autoxydation et action antioxygène. Propriétés catalytiques du soufre et de ses composés* (IX). Note (¹) de MM. **Charles Moureu** et **Charles Dufraisse**.

D'après la théorie que nous avons conçue pour interpréter la catalyse de l'autoxydation et de l'action antioxygène, les propriétés catalytiques d'une substance sont liées à son oxydabilité. C'est pourquoi nous étudions, du point de vue de cette catalyse, toutes sortes de corps oxydables (²) ; nous espérons réussir ainsi à asseoir notre théorie sur des bases solides, à la perfectionner et à la développer, ce qui nous permettra sans doute, grâce à la connaissance de plus en plus précise des conditions du phénomène, de déterminer les modalités de l'action catalytique et le sens de la catalyse.

Après l'iode et ses composés, auxquels nous avions tout d'abord pensé [l'explication en a été donnée précédemment (³)], la catégorité de corps qui devait évidemment attirer le plus notre attention était celle du soufre, pour

---

(¹) Séance du 26 mai 1924.

(²) Il est intéressant de signaler à ce propos une remarque de Mittra et Dhar (*Zeit. f. anorg. Ch.*, t. 122, 1922, p. 146), qui ont observé que, dans les réactions d'oxydation, il n'y a catalyse négative que si le catalyseur est lui-même facilement oxydable.

(³) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 624 et 797 ; t. 178, 1924, p. 824.

de multiples raisons : 1° les dérivés sont très nombreux et variés, tant en Chimie organique qu'en Chimie minérale ; 2° il y a une gamme d'oxydabilité fort étendue, où s'échelonnent des corps appartenant aux séries les plus diverses, dont il en est qui s'oxydent énergiquement à l'air, tandis que d'autres résistent même à l'action des réactifs oxydants; 3° il existe, dans beaucoup de séries, de nombreux dérivés où le soufre est à différents degrés

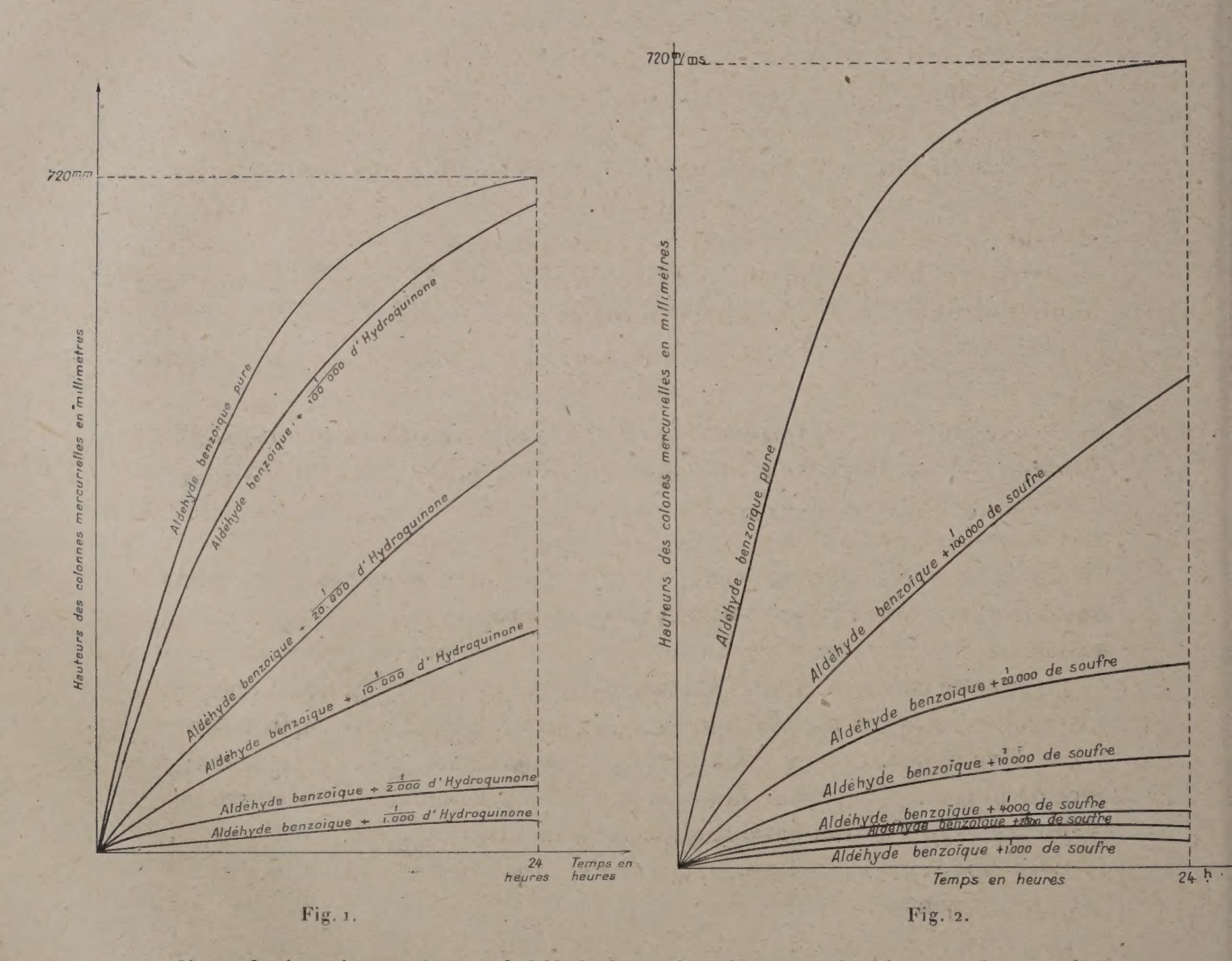


Fig. 1. Fig. 2.

d'oxydation, la partie oxydable de la molécule étant de plus en plus oxydée ; 4° on connaît toute l'importance biologique du soufre au regard des phénomènes d'oxydation.

Nous avons en cours d'expérimentation de très nombreuses observations. Et nous sommes en mesure d'annoncer qu'effectivement, comme nous l'avions prévu, les composés du soufre ont, vis-à-vis des phénomènes d'au-

toxydation, des propriétés catalytiques d'une grande importance. Le soufre lui-même, chose peut-être un peu inattendue, se comporte parfois comme un catalyseur remarquable. C'est ainsi qu'opposé (sous forme de soufre lavé) à l'aldéhyde benzoïque, il se comporte comme un antioxygène au moins aussi actif que l'hydroquinone, comme on peut en juger par les courbes ci-contre :

On voit que les deux graphiques sont tout à fait analogues. Il est remarquable de voir le soufre, qui à la température ordinaire est un corps peu réactif, manifester ici une activité aussi considérable.

Phénomènes catalytiques divers. — Étant donnés les larges emplois des composés du soufre et leur activité, il est à présumer que les observations d'actions catalytiques de ces substances, accélératrices ou retardatrices suivant les cas, ont dû être assez fréquentes. Nous en avons déjà relevé dans la bibliographie un certain nombre, auxquelles d'autres viendront sans doute s'ajouter ultérieurement. Les voici :

Phosphore. — Berthollet fait, en 1897, la curieuse remarque que des traces de vapeurs sulfurées empêchent l'oxyluminescence du phosphore.

Gaz tonnant. — Davy observe, en 1817, que de petites quantités d'hydrogène sulfuré empêchent l'inflammation du gaz tonnant.

Composés sulfurés. — Delépine a montré que divers composés sulfurés luminescents peuvent être leurs propres antioxygènes (1922).

Sels d'étain. — D'après Young (1901), le soufre et l'hydrogène sulfuré exercent des actions catalytiques positives dans l'autoxydation des sels stanneux.

D'après la *Società anonima cooperativa* (1904), la thiourée et ses sels exercent, au contraire, des actions catalytiques négatives dans l'autoxydation des soieries chargées au sel d'étain [voir aussi, pour la même question, G. Gianoli (1911) et P. Sisley (1911)].

Ewald Herzog (1909) fait des observations analogues avec l'hyposulfite.

Otto Meister (1910) utilise pour le même but les combinaisons bisulfitiques des aldéhydes.

Caoutchouc. — A. Helbronner (1919) empêche l'oxydation du caoutchouc pendant la vulcanisation, en lui incorporant de l'hydrosulfite ou des sulfites.

Corps gras. — P. Sisley a indiqué que l'acétylthiourée empêche le rancissement des corps gras.

Alcaloïdes. — Richard et Malmy (1921) ont constaté que l'acide sulfureux stabilisait les solutions d'adrénaline [1].

Sulfite de sodium. — D'après Mittra et Dhar (1922), l'hyposulfite de soude retarde l'autoxydation du sulfite de soude.

Paraffine. — H. Siebeneck (1922) a observé que des traces de soufre empêchaient toute oxydation de la paraffine par l'oxygène libre à la température de 135°.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Enregistrement de l'onde de la Courtine à l'Observatoire de Meudon. Deuxième et troisième explosions.* Note [2] de M. **H. Deslandres**.

L'enregistrement de la première explosion du 15 mai a été présenté dans la séance précédente [3]. Nous donnons aujourd'hui un résumé bref des observations faites à Meudon, sous la direction de M. Perot, le 23 mai avec la deuxième explosion et le 25 mai avec la troisième.

Les appareils employés ont été le microphone enregistreur du repérage par le son (T. M. 1916), déjà utilisé pour la première explosion, et deux dispositifs à flamme améliorés. Mais le vent était SSW et notable; sa direction était à peu près celle de l'onde de la Courtine. Les conditions ont été moins favorables pour la deuxième explosion et encore moins favorables pour la troisième.

Le microphone qui, lors de la première explosion, était sur un toit en terre, a été placé dans une cabane en bois à double paroi, dont la porte, maintenue ouverte est sur le côté Sud. Même on a été conduit à fermer l'ouverture de la porte par une pièce de calicot posée sur les bords, ce qui supprime toute action du vent sur le microphone.

Une expérience préliminaire avait d'ailleurs montré que le calicot n'arrête pas l'onde due à une petite capsule de fulminate que l'on fait exploser dans l'air à 50 mètres; le crochet qui en résulte sur le papier enfumé est seulement deux fois moins haut que lorsque le calicot est enlevé.

---

(1) Il y a tout lieu de supposer, ce que les auteurs ne disent pas, qu'il s'agit d'une action antioxygène.

Nous ferons la même remarque à propos des intéressantes observations de Bridel sur la conservation des solutions de divers alcaloïdes par le bisulfite de soude (1923).

(2) Séance du 26 mai 1924.

(3) *Comptes rendus* t. 178, 1924, p. 1647.

Deux dispositifs à flamme ont été installés l'un dans la cabane, et l'autre dans l'équatorial Eichens dont la trappe était ouverte.

Le 23 mai, le microphone a enregistré trois trains d'onde aux heures suivantes, relevées par Baldet :

Premier train	$20^h 16^m 35^s,2$ à $36^s,0$
Deuxième train	$20^h 16^m 36^s,3$ à $37^s,2$
Troisième train	$20^h 16^m 37^s,5$ à $38^s,4$

Ces ondes sont dues à l'explosion de la Courtine ; car, dans les dix minutes qui précèdent et dans les dix minutes qui suivent, le tracé du microphone est absolument rectiligne et ne montre aucune déviation par le vent.

Au même moment, Burson, qui opérait à l'équatorial de Eichens avec un bidon de 10 litres à flammes, a noté à $20^h 16^m 34^s$ une oscillation spéciale de la flamme (dépression suivie d'une surpression), laquelle a duré de 1,5 à 2 secondes.

— Le 25 mai, le vent était plus fort. Les appareils employés ont été les mêmes, avec cette différence que la bande de calicot, dans l'ouverture de la porte, avait été remplacée par un store un peu ajouré, dans le but de mieux déterminer la pression de l'air au passage de l'onde, pression qui nous était demandée par M. Vieille, inspecteur général des Poudres.

Le microphone a encore enregistré trois trains d'onde comparables aux précédents; mais on ne peut les séparer nettement des déviations imposées par le vent. Mêmes résultats avec les appareils à flammes.

Ces observations seront présentées, avec tous les détails utiles, dans un Mémoire ultérieur.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Retentissement de la composition minérale du milieu nutritif sur la structure du* Sterigmatocystis nigra. Note de M. **Molliard**.

J'ai montré dans une série de Notes antérieures combien la physiologie du *Sterigmatocystis nigra* était influencée par l'aliment minéral et comment en particulier le sucre offert au Champignon était oxydé de façons variées lorsque certains des éléments nécessaires au développement de l'organisme venaient à être réduits dans de notables proportions par rapport à l'aliment organique. Il n'est pas sans intérêt de signaler que, parallèlement à ces

modifications d'ordre chimique, il apparaît dans le mycélium des caractères morphologiques très spéciaux chaque fois que le milieu minéral subit un déséquilibre; je me contenterai de rapporter ici ce qu'on observe à cet égard quand on vient à diminuer notablement le soufre ou le potassium.

Considérons une culture où l'on n'introduit que le $\frac{1}{100}$ de la dose optima de soufre et pour laquelle le milieu nutritif B a la composition suivante, comparée à celle du milieu normal A :

	Milieu A.	Milieu B.
Eau	1000^{cm^3}	1000^{cm^3}
Saccharose	93^g	93^g
AzO^3AzH^4	3,563	3,563
PO^4KH^2	0,946	0,946
$SO^4Mg + H^2O$	0,406	0,004
$MgCl^2 + H^2O$	»	0,486
$SO^4Fe + H^2O$	0,047	»
$SO^4Zn + H^2O$	0,047	»
Fe^2Cl^6	»	0,027
$ZnCl^2$	»	0,022

La croissance est très ralentie dans le liquide B et ce n'est qu'au bout de 60 jours que tout le sucre est utilisé; il se forme un peu d'acide citrique dans le liquide et la disparition inégale des deux constituants du sucre interverti s'opère d'une manière contraire à ce qui se passe généralement; c'est ici le lévulose qui est le plus rapidement utilisé, ce qu'indique la valeur positive du pouvoir rotatoire de l'ensemble des sucres restants.

Le mycélium présente un aspect très particulier; il constitue une masse souple, très épaisse, de consistance muqueuse; il est difficile d'en exprimer le liquide interposé; rappelons que le mycélium développé sur le liquide normal est, dans sa période de croissance, relativement mince, compact et cassant. Ces différences s'expliquent par la disposition des filaments mycéliens dans les deux cas; alors que dans une culture normale les hyphes sont très serrées les unes contre les autres et arrivent à former un faux tissu dépourvu d'espaces libres, les filaments développés en inanition de soufre et qui présentent un diamètre plus faible, restent très écartés les uns des autres; il se constitue ainsi un feutrage très lâche, lacunaire, dans lequel reste incluse une bonne partie du liquide nutritif.

Ce n'est plus seulement la disposition des filaments mycéliens, c'est encore leur forme même qui se trouve profondément modifiée dans le cas où la réduction porte sur le potassium; si l'on n'introduit dans le liquide que le $\frac{1}{100}$ de la dose ordinaire de phosphate monopotassique, et qu'on laisse

constante la quantité de phosphore par l'addition de phosphate disodique on obtient, nous avons déjà eu l'occasion de le signaler, un mycélium assez compact, mais restant indéfiniment stérile. Un examen histologique montre que les filaments présentent des renflements vésiculaires très particuliers, aboutissant à la formation d'éléments sphériques, volumineux, leur diamètre pouvant être 4 ou 5 fois plus considérable que le diamètre transversal des hyphes normales.

L'attention a été attirée à plusieurs reprises sur ces cellules géantes qu'on a tout d'abord observées dans des cultures âgées et qu'on a rapportées ensuite à l'action de l'acidité du milieu; en fait, il est facile de les faire apparaître en acidulant le liquide nutritif avec de l'acide chlorhydrique par exemple. On pouvait par suite penser que l'introduction de phosphate disodique dans le milieu de culture, destinée à rétablir la quantité normale de phosphore, était suffisante pour expliquer l'allure des cultures envisagées; mais si l'on fait se développer le Champignon sur le liquide nutritif normal additionné de la même quantité de phosphate disodique, on obtient pour le mycélium les caractères normaux; c'est donc bien l'inanition en potassium qui intervient et non l'acidité du milieu de culture, qui est d'ailleurs assez faible.

Remarquons d'autre part qu'une acidité suffisante provoque un autre phénomène qui est également réalisé par une inanition en potassium : il s'agit de la stérilité du mycélium; au point de vue morphogénique, qu'il s'agisse de la formation des conidies ou de la constitution des cellules géantes, on arrive donc à réaliser la même allure pour le mycélium du *Sterigmatocystis nigra* soit en rendant le milieu acide, soit en diminuant notablement la dose de potassium; si l'on rapproche de ce fait celui que j'ai mis en évidence antérieurement et qui consiste en ce que les cendres du Champignon s'appauvrissent en potassium lorsque l'acidité libre est assez grande, il est permis de conclure qu'en ce qui concerne les deux ordres de modifications morphologiques envisagés c'est l'inanition en potassium qui apparaît comme étant la cause la plus directe.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la chaleur de vaporisation du carbone.* Note [1] de M. DE FORCRAND.

Il y a longtemps déjà que M. Berthelot faisait remarquer que la chaleur de vaporisation du carbone devait être très considérable. Il avait même montré qu'elle ne pouvait être inférieure à 42100^{cal} (en petites calories) par molécule-gramme. En fait, si l'on applique à ce cas particulier la relation de Trouton, en admettant $T = 3800^{\circ}$, on trouve que la chaleur moléculaire de vaporisation du carbone (supposé liquide) atteint environ 80000 petites calories. Il y a près de vingt-cinq ans j'avais déjà insisté sur cette conséquence que le carbone, vu son point d'ébullition très élevé, possède, à la température de l'arc électrique, une dose d'énergie supplémentaire considérable, que par suite l'acétylène est sans doute formé avec dégagement de chaleur (si la molécule de carbone devient monoatomique, ce qui est probable). De même la chaleur de formation de l'oxyde de carbone, à partir de 12^{g} de carbone gazeux, n'est plus $+29000^{cal}$, mais $+29000+80000$, soit $+109000^{cal}$, et cela seul suffit à expliquer la plupart de nos réactions métallurgiques.

Il est vrai que Nernst a modifié la relation de Trouton et a proposé de lui substituer la formule

$$\frac{L}{T} = 9,5 \log T - 0,007\,T,$$

mais j'ai montré [2], en 1913, que cette formule qui s'applique assez bien aux températures basses et moyennes (jusqu'à 600° abs.) ne s'applique plus du tout aux températures élevées; à 3800° on trouverait $\frac{L}{T} = 7,408$ et $L = 28150^{cal}$, et vers 5000° on aurait $\frac{L}{T} = 0$, ce qui est inadmissible.

Aussi j'ai été conduit à cette époque à proposer une nouvelle formule plus compliquée, qui est la suivante :

$$\frac{L}{T} = 10,1 \log T - 1,5 - 0,009\,T + 0,0000026\,T^2.$$

Elle donne un accord très satisfaisant avec l'expérience depuis le point d'ébullition de l'hélium (4°,25) jusqu'à celui du cuivre : 2583° abs.

---

[1] Séance du 26 mai 1924.

[2] *Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1648.

Quant au point d'ébullition du carbone, les expériences de Violle le fixaient à 3800° abs. environ.

Or ma formule appliquée à cette température donne, par extrapolation : $\frac{L}{T} = 38$ et par suite : $L = 144400^{cal}$ pour une molécule-gramme de carbone, probablement monoatomique, ce qui conduirait, pour la chaleur de formation de l'oxyde de carbone, à $+29000 + 144400$, soit $+173400^{cal}$.

Cependant, depuis peu d'années, cette question a fait quelques nouveaux progrès et les nombres adoptés soit pour T soit pour L dépassent déjà, en moyenne, cette évaluation de 3800° et de 144400^{cal}.

Les travaux de Lummer (1) et de Mlle H. Kohn (2), ceux de K. Fajans (3), de van Liempt (4), de van Laar (5), de J.-P. Wibaut (6) conduiraient à des valeurs de 168000, 163500, 287000, 165000, 216000, 140000^{cal} pour L, et pour T à une température dépassant 4000° abs. Plus récemment, Wertenstein et Jedrzejewski (7) ont proposé 208350 pour L et 5100° abs. pour T.

En résumé ces valeurs de L et de T ne sont pas encore absolument fixées.

Je crois pourtant que si l'on doit admettre 4190° abs. pour la température d'ébullition sous la pression de 760^{mm}, comme le veut Mlle Kohn, il suffit d'appliquer à cette température la formule rappelée plus haut, que j'ai indiquée en 1913. Cette formule conduit directement à

$$\frac{L}{T} = 43,02 \qquad \text{et} \qquad L = 180253.$$

Sans doute nous sommes obligés d'extrapoler jusqu'à 4190° alors que la plus haute température ayant servi à établir cette formule est la température d'ébullition du cuivre, soit 2600° abs. environ. Mais comme elle s'applique depuis le point d'ébullition de l'hélium (4°,25), il semble bien que l'on peut attendre de cette extrapolation une évaluation assez satisfaisante.

(1) LUMMER, *Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur*, 1914.

(2) H. KOHN, *Z. f. Phys.*, t. 3, 1920, p. 143, et *Journal de Physique*, 6e série, t. 2, 1921, p. 102 D.

(3) K. FAJANS, *Z. f. Phys.*, t. 1, 1920, p. 101.

(4) VAN LIEMPT, *Z. anorg. Chem.*, t. 115, 1921, p. 218.

(5) VAN LAAR, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, t. 39, 1920, p. 647.

(6) J.-P. WIBAUT, *Ibid.*, t. 41, 1922, p. 96 et 441.

(7) WERTENSTEIN et JEDRZEJEWSKI, *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 316.

D'autre part, les expériences de Mlle Kohn lui ont permis de construire toute la courbe des tensions de vapeur de 4000° à 4700° abs. Cette courbe est d'ailleurs très régulière, à l'exception peut-être du premier et du dernier point qui semblent un peu trop élevés. Au moyen de cette courbe et en appliquant la formule de Clapeyron elle a trouvé pour L : 163500cal à la température de 4190° abs.

J'ai refait tous ces calculs de 100° en 100°, et obtenu sept valeurs très concordantes pour L, dont la moyenne est 163620cal.

Ainsi d'une part nous trouvons 180253, de l'autre 163620, pour $T = 4190°$ abs., par deux méthodes tout à fait différentes. La moyenne est 171936cal, soit pratiquement 172000cal, avec une approximation qui semble bien être de 5 pour 100 environ. La chaleur de formation de CO à partir de C gaz est donc :

$$+29000 + 172000, \quad \text{soit} \quad +201000^{\text{cal}}.$$

On remarquera combien est grande la valeur du quotient :

$$\frac{L}{T} = 43,02,$$

c'est le double de la valeur constatée pour les corps normaux aux températures moyennes (de 200 à 600° abs.). Elle dépasse aussi notablement celle du quotient

$$\frac{L+S}{T} = 30 \text{ environ},$$

bien qu'en réalité le terme S soit probablement ici de peu d'importance.

On pourrait en dire autant, mais en sens inverse, de la valeur

$$\frac{L}{T} = 4,82,$$

que donne l'hélium pour la température absolue 4°,25. En effet si grande que puisse être la valeur de S pour l'hélium, comme S est toujours notablement plus petit que L, le quotient $\frac{L+S}{T}$ pour l'hélium ne pourra jamais atteindre 30 ni même un nombre voisin de 30.

C'est que, comme il arrive pour le quotient $\frac{L}{T}$, le quotient $\frac{L+S}{T}$ a en réalité une valeur qui dépend de T. Aux températures moyennes (entre 200° abs. et 600° abs. environ), on trouve des valeurs à peu près constantes : 20 à 21 pour le premier, 30 environ pour le second. Mais aux températures

très basses les valeurs baissent jusqu'à 0" vers le zéro absolu, et aux températures très élevées elles augmentent peu à peu au delà de 20 à 21 ou de 30 [1].

Et il doit en être encore de même pour les quotients

$$\frac{Q}{T}, \quad \text{ou} \quad \frac{C}{\theta},$$

dont les valeurs n'avoisinent 30 que pour les températures moyennes; elles sont plus faibles aux températures basses, plus grandes aux températures élevées.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre de la Division des Applications de la science à l'industrie, en remplacement de M. *Maurice Leblanc*, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 61,

M. Charles Rabut	obtient	28 suffrages
M. Léon Guillet	»	12 »
M. Georges Claude	»	9 »
M. Paul Boucherot	»	6 »
M. Louis Breguet	»	5 »
M. Jean Rey	»	1 suffrage

Au second tour de scrutin, le nombre de votants étant 62,

M. Charles Rabut	obtient.	34 suffrages
M. Léon Guillet	»	16 »
M. Georges Claude	»	6 »
M. Paul Boucherot	»	2 »
M. Louis Breguet	»	1 suffrage
M. Ernest Fourneau	»	1 »
M. Jean Rey	»	1 »
M. Paul Séjourné	»	1 »

---

[1] On remarquera que le quotient $\frac{L}{T}$ passe de 4,82 pour l'hélium à 43,02 pour le carbone, ce qui conduit à une chaleur de volatilisation, rapportée à 1g, de 5 petites calories pour l'hélium, et à 14333 petites calories pour le carbone; le second nombre est près de trois mille fois aussi grand que le premier.

M. Charles Rabut, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

CORRESPONDANCE.

M. **Edmund B. Wilson**, élu Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie, adresse des remercîments à l'Académie.

Sir **William J. Pope**, élu Correspondant pour la Section de Chimie, adresse des remercîments à l'Académie.

M. **Gabriel Guilbert** prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Division des Académiciens libres par le décès du Prince *Bonaparte*.

M. **René Bourret** adresse des remercîments pour la distinction que l'Académie a accordée à ses travaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Statique et résistance des matériaux*, par Paul Montel. (Présenté par M. G. Kœnigs.)

2° E. Haudié. *Cours d'électricité générale de l'École navale*. Tome III : *Électrostatique. Courants alternatifs. Ondes électriques et Radiotélégraphie*. (Transmis par M. D. Berthelot.)

3° Charles Janet. *Le Volvox*. Troisième mémoire : *Ontogénèse de la blastéa volvocéenne*. Première partie. (Présenté par M. L. Mangin.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les séries de Taylor prolongeables.* Note de M. **Mandelbrojt**, présentée par M. Hadamard.

Je veux d'abord démontrer le théorème suivant :

Soit $\Sigma a_n x^n$ une série de rayon de convergence un et qui peut être prolongée au delà de ce cercle. En annulant une infinité quelconque de coefficients a_{n_i}, satisfaisant à la condition $\overline{\lim} \sqrt[n_i]{|a_{n_i}|} = 1$ on obtient une série qui admet au moins deux points singuliers dans tout le plan.

On peut au contraire former des séries admettant le cercle de convergence comme coupure et qui n'ont qu'un seul point singulier quand on effectue cette annulation. Pour la démonstration il faut démontrer les lemmes suivants :

Lemme I. — *Soit λ_n une suite de nombres complexes satisfaisant à la condition telle que les cercles $|x - \lambda_n| = 1$ soient extérieurs les uns aux autres, et soit d'autre part K_n une suite de nombres entiers positifs;*

On peut construire une fonction méromorphe qui soit bornée dans tout le domaine extérieur aux cercles $|x - \lambda_n| = 1$ et sur ses circonférences, et qui admet les points λ_n comme pôles d'ordre K_n.

Cette fonction a des zéros d'affixes λ'_n et d'ordre K_n, les différences $\lambda'_n - \lambda_n$ tendant vers zéro assez rapidement.

Ceci nous permet de démontrer le lemme :

Lemme II. — *Soit $\Sigma a_n x_n$ une série entière dont une infinité de coefficients sont nuls, et qui n'a qu'un seul point singulier dans tout le plan. Soient a_{λ_n} les coefficients non nuls et $a_{\lambda'_n}$ les coefficients nuls, soit d'autre part λ'_{n_i} une suite extraite de la suite λ'_n satisfaisant à la condition*

$$\lim (\lambda'_{n_{i+1}} - \lambda'_{n_i}) = \infty,$$

on peut former une série entière $\Sigma b_n x^n$ qui n'a qu'un seul point singulier dans tout le plan et dont les coefficients d'ordre λ_n et λ'_{n_i} ne s'annulent pas, les autres coefficients étant nuls.

Pour démontrer ce lemme, je me sers d'un théorème de MM. Wigert-Faber et de sa réciproque due à MM. Wigert, Le Roy, Jean Faber, et du lemme I de la Note présente.

Lemme. III. — *λ_n et λ'_n désignant toujours deux ensembles complémentaires d'entiers positifs, si la série $\Sigma a_n x^{\lambda_n}$ a un seul point singulier dans tout le plan,*

toute série $\Sigma b_n x^{\lambda_n}$ avec b_n arbitraires admet le cercle de convergence comme coupure.

Les deux lemmes précédents permettent de profiter de la méthode employée par M. Faber, pour la démonstration d'un cas particulier du théorème Hadamard-Fabry d'un côté et du présent lemme d'autre part, pour démontrer ce lemme lui-même.

La démonstration de notre théorème résulte facilement.

Je tiens maintenant à faire quelques remarques générales pour montrer le fait suivant : l'étude des séries de Taylor qui présentent des lacunes n'est pas une question tout à fait spéciale; ce sont plutôt des séries privilégiées par le fait que les propriétés d'une série susceptible de donner des renseignements sur les singularités de la fonction analytique correspondante y sont exprimées d'une manière plus nette et caractéristique, tout en restant, en quelque sorte, générales.

Dans les séries qui présentent des lacunes il y a une suite d'indices n_i telle que $\lim \sqrt[n_i]{|a_{n_i}|} = 1$ et une autre suite n'_i telle que $\sqrt[n'_i]{|a_{n'_i}|} = 0$.

Si les lacunes sont plus grandes ou plus fréquentes, les singularités de la fonction sont plus compliquées par leur nature ou bien par leur nombre.

Il est assez naturel de dire dans le cas des lacunes que la suite $\sqrt[n]{|a_n|}$ converge irrégulièrement vers 1 (quoiqu'elle ne converge pas du tout). *Les singularités sont d'autant plus compliquées que la suite $\sqrt[n]{|a_n|}$ converge plus irrégulièrement vers 1.*

Mais, même si l'on a $\lim \sqrt[n]{|a_n|} = 1$, *régulièrement*, il peut arriver qu'on puisse diviser les indices en deux classes n_i et n'_i telles que $\sqrt[n_i]{|a_{n_i}|}$ et $\sqrt[n'_i]{|a_{n'_i}|}$ tendent vers 1 *de deux manières différentes*. Il peut, par exemple, exister une fonction $\psi(z)$ croissante telle que

$$\lim \frac{\mathrm{L}|a_{n_i}|\psi(n_i)}{n_i} = 0,$$

tandis que

$$\lim \frac{\mathrm{L}|a_{n'_i}|\psi(n'_i)}{n'_i} = -\varepsilon < 0.$$

Nos recherches précédentes permettent de prévoir que les singularités seront d'autant plus compliquées que la suite n'_i sera plus vaste.

Donnons un exemple plus précis : soit une série $\Sigma a_n x^n$, où

$$a_{n_i} = \sqrt{n_i} \text{ et } a_{n'_i} = -\delta_{n'_i} \qquad (\delta \text{ positif}),$$

on a

$$\lim \sqrt[n]{|a_n|} = 1 \quad \text{régulièrement.}$$

Mais si l'on forme la série

$$\Sigma b_n x^n = \Sigma e^{a_n} x^n,$$

la nouvelle série a déjà des lacunes, car

$$\lim \frac{\mathrm{L}\,|b_{n_i}|}{n_i} = 0 \qquad \text{et} \qquad \lim \frac{\mathrm{L}\,|b_{n'_i}|}{n'_i} = -\infty;$$

et si la suite n'_i contient tous les multiples d'un nombre premier, la série $\Sigma b_n x^n$ aurait sur le cercle de convergence deux points singuliers au moins (voir mes travaux précédents).

La fonction $\Sigma a_n x^n$ ne peut donc pas avoir comme unique singularité le point d'affixe 1, telle que $(1-x)^k \Sigma a_n x^n$ tend vers zéro avec $(1-x)$ pour $k < 1$ [1].

Cet exemple, pris au hasard, suffit à justifier nos remarques.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur des transformations des courbes de l'espace associées aux transformations de contact.* Note de M. G. Cerf, présentée par M. Goursat.

Dans l'espace ordinaire, et en mettant à part les transformations ponctuelles, on ne considère généralement que des transformations de surfaces; une courbe est alors envisagée comme une surface dégénérée. Le but de cette Note est de signaler des transformations s'appliquant à toutes les courbes de l'espace, intimement liées aux transformations de contact et d'en indiquer quelques propriétés.

I. Considérons une transformation de contact (T) de l'espace ordinaire qui fait correspondre une figure (F) à une figure (f); les grandes et les petites lettres serviront à désigner respectivement des éléments de (F) et de (f). En général, aux éléments du premier ordre d'une courbe (c), ou (C), (T) fait correspondre les éléments du premier ordre d'une surface (S), ou (s) : (T) transforme une courbe en une surface. On voit très simplement, par un raisonnement direct, que, seules, les transformations ponctuelles transforment une courbe quelconque en une courbe; on sait d'ailleurs, qu'étant donnés deux complexes de courbes, (γ) et (Γ) (satisfai-

[1] Voir Hadamard, *La série de Taylor et son prolongement analytique*, 1901, p. 72.

sant aux conditions habituelles de cette théorie), il existe toujours une transformation de contact qui transforme une courbe (γ) en une courbe (Γ), et une courbe intégrale de l'équation de Monge associée au premier complexe en une courbe intégrale de l'équation de Monge associée au second.

On peut se demander s'il existe quelque famille de courbes (f), les courbes de la famille issue d'un point remplissant tout l'espace autour de ce point, à laquelle on puisse associer une transformation de contact qui transforme les courbes (f) en courbes (F) jouissant de la même propriété.

Si les courbes (f) dépendent seulement de quatre paramètres, il faut et il suffit qu'elles soient portées par des surfaces (φ) dépendant de trois paramètres, de telle manière que chacune des surfaces (φ) soit couverte par des courbes (f) dépendant de deux paramètres et que l'intersection de deux surfaces (φ) quelconques soit une courbe (f). On en déduit que les courbes (f) se déduisent des droites de l'espace par une transformation ponctuelle arbitraire (θ). La transformation de contact associée est le produit par (θ) de la transformation dualistique la plus générale. C'est la solution banale que l'on prévoyait.

Lorque les courbes (f) dépendent de plus de quatre paramètres, le problème n'est pas possible.

II. On peut, toutefois, associer à toute transformation T définie par une équation directrice, une transformation de toutes les courbes de l'espace. Soient m et M deux points quelconques; posons: $T(m) = \Sigma$, $T^{-1}(M) = \sigma$; les surfaces (Σ) d'une part, les surfaces (σ) d'autre part, forment deux complexes de surfaces. A une courbe (c), T fait correspondre l'enveloppe S des surfaces (Σ') correspondant aux différents points de (c); S est le lieu des caractéristiques Λ situées sur les (Σ'); en général ces Λ ont une enveloppe C, arête de rebroussement de S. Réciproquement à (C) correspond par T une surface (s), enveloppe de surfaces (σ) et lieu de caractéristique (λ) et dont (c) est en général arête de rebroussement. La transformation de courbes que nous avons en vue est celle qui lie (c) et (C). Elle peut être définie aussi de la façon suivante : par chaque point de (c) on peut faire passer une (σ) admettant en ce point avec (c) un contact du deuxième ordre; ces (σ) correspondent par T^{-1} aux différents points de (C); et réciproquement (c) est le lieu des points dont les transformées par T sont les (Σ) admettant un contact du deuxième ordre avec (C).

A deux courbes (c_1) et (c_2) admettant un contact du deuxième ordre, correspondent en général deux courbes (C_1) et (C_2) simplement tangentes.

La transformation que nous venons de définir se trouve en défaut lorsque (c) est portée par une (σ), ou (C) par une (Σ). Les courbes jouissant de cette propriété sont intégrales d'une équation différentielle du troisième ordre à deux fonctions inconnues : θ (ou Θ). Lorsqu'une courbe est intégrale de cette équation, il lui correspond, en général, un point ; les équations θ et Θ ne sont pas des équations quelconques du troisième ordre.

Chacune des équations θ ou Θ admet les solutions d'une équation du deuxième ordre (à deux fonctions inconnues), θ' ou Θ' ; c'est l'équation des courbes γ ou Γ admettant, en chacun de leurs points, un contact du troisième ordre avec une surface du complexe, (σ ou Σ). Entre les intégrales des équations θ' et Θ' existe une correspondance telle qu'à deux courbes intégrales de l'une des équations admettant en un point commun un contact du deuxième ordre, correspondent deux courbes intégrales de l'autre équation, admettant aussi un contact du deuxième ordre. Une courbe (Γ), par exemple, a en chacun de ses points un contact du deuxième ordre avec les courbes (Λ) dont elle est l'enveloppe et n'est plus une arête de rebroussement sur (S), du moins en général.

Les équations θ' et Θ', qui ne sont pas des équations quelconques du deuxième ordre, admettent chacune une intégrale singulière constituée par une équation de Monge θ'' et Θ'', dont les courbes intégrales se déterminent au moyen de la considération des points singuliers des courbes (λ) et (Λ).

III. Nous laissons de côté les applications géométriques que l'on peut faire des résultats précédents.

On sait que les surfaces (S) qui sont transformées en courbes par T sont intégrales d'une équation aux dérivées partielles du deuxième ordre, (e); (e) admet une intégrale singulière du premier ordre, (e'), dont les surfaces intégrales sont osculatrices aux surfaces du complexe (σ) (1).

Il résulte de ce qui précède que nous avons mis en évidence, parmi les intégrales de (e), une classe de surfaces sans arête de rebroussement apparent analogue à la classe des intégrales d'une équation du premier ordre découvertes par Darboux.

L'équation θ'' est, d'autre part, l'équation de Monge associée à (e'), et il est possible de se servir des résultats que nous avons trouvés pour approfondir les relations entre les solutions générales de (e) et ses solutions singulières.

(1) GOURSAT, *Équations du deuxième ordre*, Chap. I; 1896.

On définit une équation (E) analogue à (e); les intégrales de ces deux équations se correspondent dans une transformation d'équations du deuxième ordre, qui n'est pas une transformation de Bäcklund et appartient à une catégorie que j'ai signalée ailleurs.

Des considérations toutes pareilles aux précédentes permettent de définir dans un espace à n dimensions des transformations de multiplicités ponctuelles à moins de $n-1$ dimensions.

MÉCANIQUE. — *Les phénomènes de torsion étudiés à l'aide des équations intégrales de Volterra et Fredholm.* Note de M. **Charles Platrier**, présentée par M. Mesnager.

I. Dans une Note récente [1] M. F. H. Van den Dungen a étudié *a priori* les vibrations propres de torsion à l'aide de la déterminante d'un noyau de Fredholm.

Nous nous proposons de rattacher cette étude à celle [2] de la torsion des arbres de transmission que nous avons exposée antérieurement.

II. Nous avons posé sous la forme suivante le problème de la détermination des amplitudes de torsion sous la sollicitation du jeu de couple extérieur $\left[F(x)\,dx \sin\frac{t}{T}\right]$ appliqué à la tranche x d'épaisseur dx : Trouver l'amplitude de rotation $y(x)$ définie par l'équation différentielle

$$\frac{d}{dx}\left[K(x)\frac{dy}{dx}\right]+\frac{I(x)}{T^2}y+F(x)=0, \tag{1}$$

telle que $\left[K\frac{dy}{dx}\right]$ soit nul pour $x=0$ et $x=L$ [$K(x)$ et $I(x)$ sont respectivement pour la tranche x d'épaisseur dx le couple de Coulomb et l'inertie par rapport à l'axe de rotation corrigée selon Barré de Saint-Venant, couple et inertie par unité de longueur].

Nous avons résolu ce problème par une méthode directe en divisant l'arbre en tronçons finis et augmentant leur nombre indéfiniment. Ce faisant nous avons en somme écrit et résolu l'équation de Volterra équivalente à (1) :

$$y(x)=A+A'\int_{x_0}^{x}\frac{ds}{K(s)}-\int_{x_0}^{x}\frac{ds}{K(s)}\int_{x_0}^{s}\left[\frac{I(s_1)}{T^2}y(s_1)+F(s_1)\right]ds$$

(A et A′ constantes),

[1] *Comptes rendus*, t. **178**, 1924, p. 1685.

[2] *Comptes rendus*, t. **178**, 1924, p. 990, 1143, 1362, 1461, 1601.

c'est-à-dire en posant :

$$H(s, x) = \int_s^x \frac{ds}{K(s)};$$

tenant compte des valeurs de $\left(K \frac{dy}{dx}\right)$ pour $x = 0$ et $x = L$, et choisissant $x_0 = 0$ ou $x_0 = L$,

(2) $$y(x) = A - \int_0^x H(s, x) \left[\frac{I(s)}{T^2} y(s) + F(s)\right] ds \qquad (A \text{ const.})$$

ou

(3) $$y(x) = B + \int_x^l H(s, x) \left[\frac{I(s)}{T^2} y(s) + F(s)\right] ds \qquad (B \text{ const.})$$

avec

(4) $$\int_0^l F(s)\, ds + \int_0^l \frac{I(s)}{T^2} y(s)\, ds = 0.$$

En additionnant (2) et (3), membre à membre, et posant

(5) $$\alpha(s, x) = |H(s, x)|, \qquad C = A + B,$$

on trouve

(6) $$y = \frac{C}{2} - \int_0^L \frac{\alpha(s, x)}{2} \left[\frac{I(s)}{T^2} y(s) + F(s)\right] ds.$$

C'est l'équation intégrale du phénomène sous la forme d'équation de Fredholm indiquée par M. F.-H. Van den Dungen.

III. L'attention est naturellement appelée sur le coefficient $\frac{1}{2}$ qui multiplie le noyau. Montrons directement comment il s'introduit.

Soit $\alpha(s, x)$ la valeur absolue de l'angle dont tourne la tranche x par rapport à la tranche s quand on applique progressivement et lentement en s et x deux couples égaux et contraires, jusqu'à l'équilibre qui correspond à la valeur absolue unitaire pour chacun d'eux; ces deux couples produisent en la tranche t une rotation

$$\frac{\alpha(x, t) - \alpha(s, t)}{2} + \text{const.}$$

En vertu du principe de superposition des états d'équilibre pour les petites déformations, celui de ces états qui correspond au jeu de couple $c(x)\, dx$ appliqué à la tranche x, qui tourne alors de l'angle $\varphi(x)$ est défini par

(7) $$\varphi(x) = C + \int_0^L \frac{\alpha(s, x)}{2} c(s)\, ds \qquad (C \text{ const.}).$$

Dans le cas qui nous occupe, de sollicitations extérieures par le jeu de couple $\left[F(x)\sin\frac{t}{T}dx\right]$ fonction sinusoïdale du temps t, nous avons ramené le problème ([1]) à la recherche de l'amplitude $y(x)$ de la rotation sinusoïdale, amplitude définie comme angle de rotation $+\varphi(x)$ dans l'état d'équilibre qui correspond aux couples extérieurs $c(x)\,dx$ avec

$$c(x) = -\left[\frac{(Ix)}{T^2}y(x) + F(x)\right]. \tag{8}$$

Par suite, $y(x)$ est donné par l'équation de Fredholm (6).

IV. La méthode par laquelle nous sommes passés de l'équation de Volterra (2) à l'équation de Fredholm (6) est susceptible de nombreuses applications. Réciproquement, partant de l'équation (6) on peut facilement obtenir l'équation (2) que nous avons résolue ailleurs ([2]) en remarquant que la rotation de la tranche x par rapport à la tranche origine est égale à la rotation de la tranche L diminuée de la rotation de la tranche x par rapport à la tranche L, d'où

$$\frac{1}{2}\int_0^x \alpha(s,x)\,c(s)\,ds = \frac{1}{2}\int_0^L \alpha(s,L)\,c(s)\,ds + \frac{1}{2}\int_x^L \alpha(s,x)\,c(s)\,ds, \tag{9}$$

qui, sous une autre forme, exprime la condition d'équilibre (4) :

$$\int_0^L c(s)\,ds = 0. \tag{10}$$

En ajoutant membre à membre (6) et (9) on retrouve immédiatement (2).

V. Signalons en terminant qu'en comparant la solution de l'équation (2) de Volterra telle que nous l'avons développée dans nos Notes déjà citées et la solution de l'équation (6) de Fredholm, on déduit d'intéressantes relations concernant la résolvante, la déterminante, les coefficients des termes en $\frac{1}{T^{2p}}$ de cette déterminante. Ces relations ne peuvent trouver place dans un exposé aussi succinct; nous nous proposons de les développer ailleurs.

([1]) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 990.
([2]) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 1362 et 1461.

MÉCANIQUE. — *Sur la variation du coefficient de frottement de glissement avec l'état des surfaces en contact.* Note de M. M. **Fichter**, présentée par M. G. Ferrié.

Le coefficient de frottement de glissement varie avec l'état des surfaces de contact et l'on a coutume de dire qu'en augmentant la perfection du polissage de ces surfaces, on peut se rapprocher des conditions du mouvement sans frottement qu'étudie la mécanique rationnelle.

Nous avons effectué des mesures du coefficient de frottement entre différents corps (fer sur fer, laiton sur laiton, acier sur laiton, cuivre sur zinc, etc.); nous avons bien constaté, dans tous les cas, en partant de surfaces d'appui primitivement rugueuses, que la valeur du coefficient de frottement diminuait quand on augmentait la perfection du polissage, mais pour passer par un minimum pour un degré de polissage que nous appellerons « polissage critique » et augmenter ensuite très rapidement si l'on continue à accroître la perfection du polissage.

Nous devons définir d'abord les conditions de l'expérience : il ne peut s'agir évidemment ici que du frottement immédiat, c'est-à-dire sans interposition de lubrifiant. Si l'on effectuait le polissage par le procédé classique utilisé en métallographie, on n'obtiendrait pas des surfaces parfaitement planes, et il y aurait interposition constante d'air entre les surfaces. Pour garder planes les surfaces d'appui, nous opérons par rodage des deux corps maintenus sous l'eau, cette eau contenant de l'alumine en suspension. Ce procédé est naturellement très long et exige une main-d'œuvre particulièrement habile. Une fois le polissage voulu obtenu, les surfaces sont séchées et mises en contact. Pour un élément laiton sur laiton, par exemple, on constate que le coefficient de frottement s'abaisse jusqu'à 0,12 environ pour s'accroître ensuite très rapidement et à un point tel que si l'on accroît la perfection du polissage au delà du polissage critique, la séparation des deux corps en contact exige un effort de traction normal qui peut aller facilement à 1,5 puis 2 kg/cm^2.

Nous avons pu répéter ainsi, avec des métaux divers, les expériences de cohésion réalisées par Johanson avec ses calibres d'acier. En partant d'échantillons préalablement rodés comme ci-dessus et en faisant intervenir la chaleur et la pression, il est possible de réaliser de véritables soudures, si parfaites qu'il faut soumettre les corps en contact à leur charge de rupture pour en obtenir la séparation, l'élévation de température et la pression

nécessitées pour obtenir ce résultat étant d'autant plus faibles que le polissage est plus parfait.

De même que l'on peut constater, sur deux corps rugueux frottant l'un sur l'autre, l'arrachement de petites particules, de même on trouve que deux surfaces polies adhérant l'une à l'autre par cohésion ne peuvent être séparées par traction normale sans l'arrachement de partie de ces surfaces; on est donc en droit de conclure qu'il y a eu en ces points soudure véritable.

Ces expériences sur la variation du coefficient de frottement avec le poli semblent donc pouvoir servir de base à une théorie du frottement lui-même, où l'on ferait entrer en ligne de compte l'attraction moléculaire qui explique la cohésion et même la diffusion entre les corps en contact.

Dans le frottement de glissement, il y aurait, en plus naturellement de l'enchevêtrement des rugosités des surfaces déjà signalées par Coulomb, une succession de soudures partielles suivies d'arrachement des éléments de surface amenés en *contact réel;* la force tangentielle constituant le frottement de glissement résulterait ainsi des réactions élastiques des parties soudées qui se trouvent tendues jusqu'à rupture, tandis que, dans d'autres éléments des surfaces d'appui, se produisent de nouvelles soudures.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations du mouvement d'un gaz.* Note (¹) de M. Y. Rocard, présentée par M. Hadamard.

Soient (u, v, w) la vitesse absolue d'une molécule A dans le domaine du point (x, y, z), (u_0, v_0, w_0) la vitesse d'ensemble du gaz au point (x, y, z); $u_0 = \overline{u}$, $v_0 = \overline{v}$, $w_0 = \overline{w}$. Soit $\vec{V}$ le vecteur de composantes u_0, v_0, w_0; soit encore $U = u - u_0$, $V = v - v_0$, $W = w - w_0$ la vitesse de A relative au « centre de gravité » de l'élément matériel du gaz coïncidant à l'instant t avec le domaine du point (x, y, z). ρ étant la densité du gaz en chaque point, les équations du mouvement du gaz sont d'après Maxwell :

$$\rho\frac{\partial u_0}{\partial t} + \rho u_0\frac{\partial u_0}{\partial x} + \rho v_0\frac{\partial u_0}{\partial y} + \rho w_0\frac{\partial u_0}{\partial z} = \rho X - \frac{\partial}{\partial x}\rho\overline{U^2} - \frac{\partial}{\partial y}\rho\overline{UV} - \frac{\partial}{\partial z}\rho\overline{UW},$$

et deux autres semblables. Pour calculer les moyennes du second membre, il faut évidemment connaître la fonction de distribution des vitesses : des travaux récents l'ont déterminée en première approximation, quand le gaz

(¹) Séance du 26 mai 1924.

s'écarte assez peu de son état d'équilibre, et quand il satisfait à l'équation d'état des gaz parfaits $PV = RT$. La fonction de distribution de Chapman ne contient comme termes correctifs qne ceux où figurent les dérivées premières d'espace de la température et de la vitesse moyenne; elle conduit à l'équation vectorielle

$$(1)\qquad \rho\frac{d\vec{V}}{dt} + \operatorname{grad} P = \rho\vec{F} + \frac{\eta}{3}\left[\operatorname{grad}\operatorname{div}\vec{V} + 3\Delta\vec{V}\right];$$

$\vec{F}$ est le vecteur des composantes X, Y, Z : c'est la force extérieure par unité de volume. η est le coefficient de viscosité, défini et calculé par Chapman; cette équation coïncide avec les équations classiques du mouvement des fluides visqueux de Navier et Poisson.

James [1] a fait un travail analogue à celui de Chapman pour les dérivées secondes. De ses résultats on tire :

$$(2)\quad \rho\frac{d\vec{V}}{dt} + \operatorname{grad} P = \rho\vec{F} + \frac{\eta}{3}\left(1 - \frac{K\eta}{P}\frac{d}{dt}\right)\left[\operatorname{grad}\operatorname{div}\vec{V} + 3\Delta\vec{V}\right] - \frac{8J}{15}\frac{\eta\vartheta}{P}\operatorname{grad} T,$$

ϑ est le coefficient de conductibilité thermique, défini et calculé par Chapman, J et K sont deux nombres purs, voisins de 1, ne dépendant que du modèle moléculaire choisi, et rigoureusement égaux à 1 pour les molécules de Maxwell $\left(\text{loi de force } \frac{1}{r^5}\right)$.

Si l'on calcule la dérivée par rapport au temps de la circulation Γ le long d'une courbe fermée C, qui se déforme avec le fluide, on trouve aisément à l'aide de (2), en tenant compte de la relation

$$\operatorname{grad}\operatorname{div}\vec{V} + 3\Delta\vec{V} = \operatorname{rot}\operatorname{rot}\vec{V} + 4\Delta\vec{V},$$

$$\left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{t_0} = \int\frac{d}{dt}\left(\vec{V}\,\vec{ds}\right) = \frac{4\eta}{3}\int\frac{d\,\Delta\Phi}{\rho} - \frac{8}{15}y\eta\vartheta\int\frac{d\,\Delta T}{P\rho} - \frac{4K\eta^2}{3}\int\frac{d\Delta}{dt}\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)\frac{1}{P}$$
$$+ \text{ des termes}$$

qui s'annulent en supposant : 1° un potentiel de vitesse Φ à l'instant t_0; 2° un potentiel des forces extérieures; 3° $P = f(\rho)$.

Pour annuler le premier terme écrit, on peut supposer un fluide incompressible; mais par suite de la présence de P en dénominateur dans les autres termes, ceux-ci ne s'annulent pas en général : On en déduit que le théorème de Lagrange sur la conservation du potentiel des vitesses n'a plus lieu. Il était utile de mettre en évidence ce résultat, car Duhem avait établi

---

[1] *Philosophical Transactions*, série A, vol. 223, 1922, p. 1.

que, même en considérant dans les équations du mouvement des termes de viscosité non linéaires, le théorème de Lagrange restait valable. Il n'en est pas de même avec les nouveaux termes considérés ici, qui ne correspondent d'ailleurs pas aux généralisations de Duhem, et qui du reste, au point de vue pratique, ne commencent à devenir importants que pour des pressions inférieures à quelques dizaines de baryes.

D'autre part, il est important de remarquer que l'expérience montre que certaines des conditions aux limites dans l'étude d'un problème donné suffisent à déterminer ce problème, tandis que, si l'on se borne à l'hydrodynamique pure, les véritables conditions aux limites de la solution des équations du mouvement restent indéterminées (par exemple, si un solide S se meut dans un volume V plein de gaz, physiquement le mouvement du gaz est déterminé, mathématiquement il ne l'est pas). La théorie cinétique, qui *a priori* suffit à donner une représentation des faits, peut également donner ces conditions aux limites. Nous allons signaler une méthode qui détermine (à un facteur près) les valeurs initiales de tous les coefficients différentiels qu'on peut être amené à écrire dans les approximations successives soit de la fonction de distribution des vitesses, soit des équations du mouvement. Considérons le cas simple du choc élastique des molécules sur une paroi, sans transfert de chaleur : Soient u, v, w les composantes de vitesse d'une molécule tombant sur la paroi, u, v, w celles de la molécule réfléchie : on les calcule aisément en fonction de u, v, w et du mouvement relatif de la paroi. Cela étant, f étant la fonction de distribution, on doit avoir évidemment en chaque point de la paroi :

$$f(u_1, v_1, w_1) = f(u, v, w) \qquad (\text{identité en } u, v, w),$$

équation fonctionnelle d'un type compliqué en général, mais qui à l'approximation de Chapman se résout en un certain nombre d'équations linéaires qui résolvent le problème en exprimant que :

1° Le gaz est entraîné avec la surface mobile et ne glisse pas sur elle;

2° Le mouvement même du gaz produit des inégalités de température : Le gradient de température est porté par la normale à la surface;

3° Les dérivées d'espace de la vitesse moyenne du gaz satisfont à six équations dont l'interprétation n'est pas simple.

Les résultats 1° et 2° ne seraient valables d'après ce qui précède que pour des écarts infiniment petits à la distribution d'équilibre, c'est-à-dire pour des mouvements infiniment lents. Mais on les étend au cas général d'un mouvement quelconque au moyen de quelques remarques sur les propriétés d'invariance de la fonction de distribution.

PHOTO-ÉLECTRICITÉ. — *Formation, par voie humide, de couches d'oxydule de cuivre douées de propriétés photo-électriques.* Note de M. **J. Pionchon** et Mlle **F. Démora.**

Le point de départ de l'étude expérimentale dont nous exposons, dans la présente Note, les premiers résultats, est une observation fortuite faite par l'un de nous au cours de recherches antérieures relatives à la production, par des chocs sur les électrodes, de variations brusques de la force électromotrice de diverses cellules voltaïques (¹). L'une de ces cellules consistant en une dissolution aqueuse extrêmement étendue (environ millinormale) de sulfate de cuivre où étaient plongées comme électrodes deux lames de cuivre, ayant été abandonnée à elle-même pendant une huitaine de jours, se montra alors, contrairement à ce qui avait eu lieu au moment de son montage, insensible aux chocs, mais sensible à diverses autres manœuvres qui, après avoir paru mystérieuses et déconcertantes, finirent par révéler comme raison de leur efficacité les variations qu'elles occasionnaient dans l'éclairement de l'une des électrodes par la lumière du jour venant d'une fenêtre auprès de laquelle l'appareil était placé. La sensibilité de l'appareil à l'action de la lumière était telle que la simple interposition de la main de l'opérateur et même d'un écran opaque de bien moindre importance, comme un crayon ou un simple fil métallique, entre une des électrodes de la cellule et la fenêtre amenait un déplacement notable du spot du galvanomètre auquel la cellule était reliée, déplacement qui suivait, sans retard appréciable, tous les mouvements de l'objet interposé. — Au lieu de l'aspect brillant du cuivre fraîchement décapé à l'acide azotique, qu'elles présentaient au début, les électrodes offraient alors une teinte superficielle rouge vineux bleuâtre, comparable à celle de certaines petites prunes ou de certaines fleurs de lilas. Evidemment, c'était à un composé spécial formé à leur surface, à la faveur de la solution extrêmement diluée de sulfate de cuivre où elles avaient séjourné, qu'elles devaient la remarquable sensibilité à la lumière qu'elles manifestaient alors.

Dans quelles conditions précises s'obtient cette altération chimique superficielle du cuivre et en quoi consiste-t-elle? C'est ce qu'une étude

(¹) *Comptes rendus*, t. 153, 1911, p. 47, et t. 154, 1912, p. 865.

systématique du phénomène nous a appris, en nous amenant à faire la série de constatations suivantes :

1° On obtient à coup sûr, en quelques jours, à la surface d'une lame de cuivre ordinaire, la couche superficielle couleur prunelle ou lilas en question, en installant cette lame, aussitôt après l'avoir décapée à l'acide azotique et rincée à l'eau distillée, au sein d'une solution aqueuse très étendue de sulfate de cuivre, dans un vase ouvert à l'air et soustrait à la lumière du jour. Pour être efficace, la liqueur cuivrique doit avoir une teneur en sulfate comprise entre deux limites définies respectivement par les solutions $\frac{1}{2000}$ et $\frac{1}{10}$ normale. La dilution optima nous a paru être celle de la liqueur millinormale.

2° Si, au lieu d'une lame décapée de cuivre ordinaire, on met en œuvre une lame préalablement recouverte d'une couche de cuivre électrolytique, on obtient, dans les conditions précitées, la même altération superficielle, mais un peu moins rapidement.

3° Le résultat en question s'obtient aussi en laissant l'appareil exposé à la lumière diffuse du jour, mais non à la lumière solaire directe : celle-ci donne lieu à une altération superficielle de la lame toute différente, aboutissant à la formation d'une couche finale vert olive, dont nous nous réservons de faire l'étude ultérieurement.

4° La couche lilas ne se forme pas non plus, et la lame demeure inaltérée si, toutes choses égales d'ailleurs, la solution où elle est immergée est contenue dans un flacon entièrement rempli et bien bouché où elle se trouve privée du contact de l'air, d'où il suit que l'air, ou au moins un de ses éléments, est un des facteurs de la réaction dont il s'agit.

5° Le sulfate de cuivre, ou au moins un de ses ions, est aussi un facteur essentiel, car une lame de cuivre reste indéfiniment inaltérée si, toutes choses égales d'ailleurs, on remplace la solution de sulfate de cuivre par de l'eau distillée ou de l'eau de fontaine.

6° Le composé lilas dont nous venons d'indiquer les conditions de formation est soluble, en partie, dans l'eau acidulée sulfurique. Ce qui en reste à la surface de la lame est du cuivre pulvérulent et, dans ce que la lame a cédé à l'acide, l'analyse nous a indiqué une teneur en cuivre qui est pratiquement celle de l'oxyde cuivrique. On est donc autorisé à penser que le composé lilas auquel nous avons affaire est de l'oxyde cuivreux Cu^2O, car on sait que, sous l'action des acides, ce dernier se décompose en Cu et CuO.

7° Formé suivant notre technique, cet oxyde lilas est très solidement adhérent à la surface des lames de cuivre, bien que constitué par de fines paillettes cristallines. Dans son liquide générateur, et aussi dans l'eau, il se conserve inaltéré. Il se conserve également à l'air, sauf dans des conditions de grande humidité où, comme le cuivre, il se couvre de vert-de-gris. Chauffé à l'air, il se transforme en oxyde cuivrique noir.

Par leur facile formation, dans des conditions bien définies; par leur robustesse; par leur automatique entretien et réparation après de légères altérations causées par des radiations, nos couches d'oxydule de cuivre nous offrent, pour l'étude de leur sensibilité à l'action de radiations lumineuses ou autres, une matière particulièrement avantageuse, sur laquelle il nous

paraît intéressant de tenter une série de recherches. Sur nos premiers essais à cet égard nous donnerons simplement ici, en terminant, cette brève indication : deux lames de cuivre enduites d'un côté de cire à cacheter et transformées superficiellement de l'autre côté en oxydule lilas, constituent, étant accolées dos à dos, par leurs couches de cire, et plongées dans une solution étendue (millinormale environ) de sulfate de cuivre, une pile photo-électrique qui, reliée à un galvanomètre sensible, tel qu'un Deprez-d'Arsonval usuel, accuse, par une déviation de celui-ci, les plus minimes différences d'éclairement des faces oxydulées de ses électrodes, comme, par exemple, celles qu'on réalise en montrant à l'une de ces faces un papier blanc et à l'autre un papier noir. Sous l'action du faisceau de radiations provenant, à travers une couche d'eau de 5^{cm} d'épaisseur, d'un arc électrique de 7 ampères situé à 40^{cm} de distance, notre pile acquiert une force électromotrice initiale de l'ordre de 60 millivolts (mesurée au potentiomètre).

Remarques sur la Communication précédente de M. Pionchon *et Mlle* Demora, par M. **A. Cotton**.

Dans la Note précédente M. Pionchon et Mlle Demora donnent des détails intéressants sur la préparation et sur la nature de la surface sensible de l'actinomètre à lames de cuivre. Mais il convient de rappeler que dans un travail récent (1), M. G. Athanasiu avait précisément indiqué que l'on obtient des actinomètres en plongeant deux lames d'un même métal, de cuivre notamment, dans une solution d'un de ses sels. M. Athanasiu montrait que le métal est altéré visiblement au contact de la solution saline. Les solutions qu'il employait étaient, il est vrai, plus concentrées.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un nouveau type d'électromètre.* Note de M. **B. Szilard**, présentée par M. A. d'Arsonval.

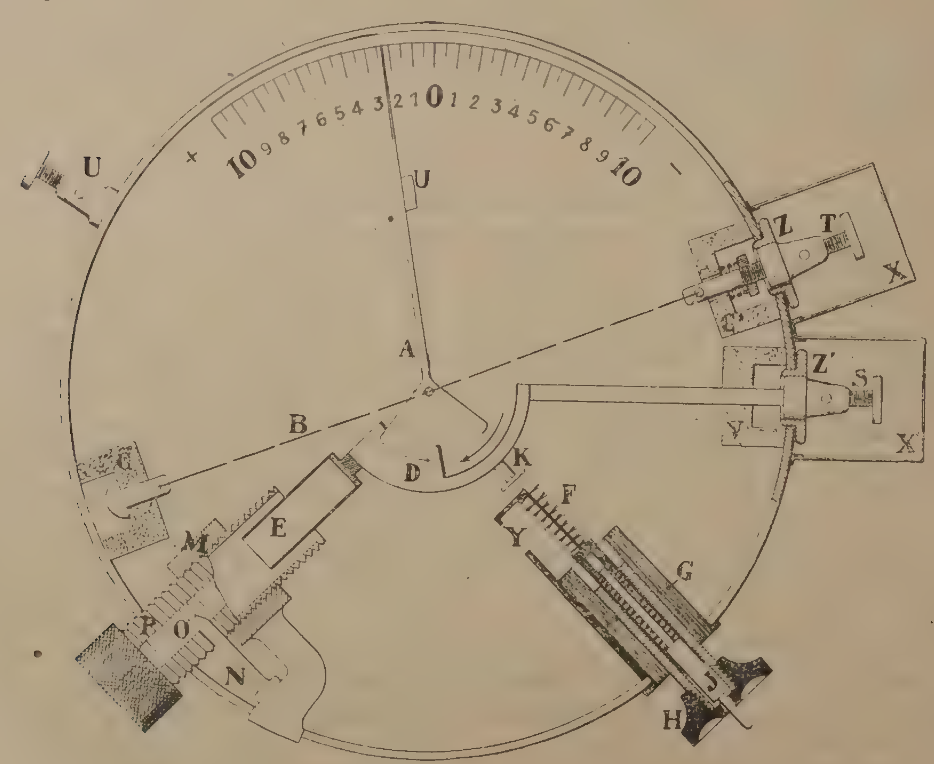
L'emploi des électromètres n'a pu se généraliser suffisamment à cause des difficultés de maniement, de la fragilité et de l'encombrement de ces appareils. Autant que possible on donna la préférence au galvanomètre, pourtant moins sensible, encore fragile et souvent peu indiqué à cause de la résistance électrique intérieure de l'instrument.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 386.

L'appareil ci-dessous décrit est à la fois plus robuste, et que les galvanomètres, et que les électromètres, et tout en étant peu encombrant et parfaitement transportable, il permet, sans emploi de batterie à tension constante, toutes les mesures électrométriques. La sensibilité et la technique sont comparables à celles de l'électromètre à cadran, cependant la lecture se fait au moyen d'une aiguille sur échelle fixe.

L'appareil est essentiellement composé d'une paire de secteurs isolés accouplés à un condensateur auquel une petite machine à frottement fournit la charge qu'un dispositif permet de maintenir à tension constante. Les secteurs attirent une aiguille suspendue isolée qui dévie selon le sens de la charge reçue.



Description. — Une longue aiguille ($r = 100^{\text{mm}}$) très légère A est suspendue par un ruban en bronze B tendu entre deux pièces isolantes C et C'. Elle oscille dans le plan médian de la paire de secteurs D maintenue par l'isolant V. La pièce K solidaire au secteur lui permet de recevoir la charge électrique positive engendrée par un seul déplacement d'une brosse circulaire F coulissant dans un tube d'ébonite G. On peut modérer la quantité

de cette charge produite en excès en mettant en contact F avec la tige J très légèrement conductrice. Un condensateur à capacité variable servant de régulateur de tension est accouplé au montage de sorte que l'armature intérieure E est électriquement solidaire aux secteurs D tandis que l'armature extérieure mobile P se trouve reliée au sol par la cage U. En vissant le bouton P, cette armature se déplace dans la direction de l'axe commun des deux cylindres et permet de connaître à chaque moment, grâce aux divisions O et à l'index N, la capacité électrostatique du système. Ce dispositif permet de modifier ou régler à volonté et sans discontinuité la capacité du système EDKS, variation souplement et fidèlement suivie du déplacement de l'aiguille A sur l'échelle.

Fonctionnement. — L'instrument permet de réaliser à peu près tous les montages de l'électromètre à cadran. Il peut servir :

1° De voltmètre électrostatique pour mesurer la différence de potentiel entre le sol et un pôle, la borne S étant alors reliée à la source (l'écran Z' étant libéré) et la cage U ainsi que l'aiguille étant reliées au sol;

2° D'indicateur de différence de tension de deux sources, les bornes S et T étant reliées chacune aux pôles respectifs;

3° D'électromètre idiostatique, les bornes S et T étant reliées au même pôle;

4° Enfin d'électromètre hétérostatique en manœuvrant ainsi : on pousse le chargeur H en avant (en le retirant ensuite pour décharger l'excès de charge par le contact Y) afin d'engendrer la charge nécessaire (et de la communiquer en même temps au secteur) pour que l'aiguille prenne la déviation correspondante au potentiel désiré, soit 150 volts par exemple. Au moyen du condensateur on règle ensuite la tension d'une façon très précise en dirigeant l'aiguille par la manœuvre du bouton P sur la division voulue. L'instrument est ainsi prêt pour la mesure de source de faibles potentiels qu'il suffit de relier à la borne T pour être indiqué par l'aiguille sur l'échelle. Pendant ces opérations la borne S se trouve libérée du sol par l'écran Z et couvert par le capuchon de protection X'.

L'isolement du système DKS étant très soigné, la chute de tension durant plusieurs minutes est insignifiante; mais pour compenser la perte de charge inévitable il suffit de manœuvrer le condensateur P pour ramener la tension au fur et à mesure de la chute, à sa valeur initiale dont la constance est la condition essentielle des mesures à montage hétérostatiques. En tout cas la déperdition est suffisamment lente pour permettre d'effectuer des mesures pendant 24 heures sans être obligé de recharger l'appareil.

Sensibilité. — *Capacité.* — La capacité mesurée par le système de l'aiguille (montage hétérostatique, borne T est = 9 U.E.S.). Celle mesurée par le système du secteur (voltmètre électrostatique, borne S) est variable à volonté entre les limites de 9 à 16 U.E.S.

Potentiel. — En reliant la borne S à la source (l'aiguille étant au sol), on

obtient une déviation complète de l'aiguille (300 div. = 150^{mm}) pour 300 volts. En chargeant le système DKS par le chargeur à 200 volts (montage hétérostatique), l'aiguille donne, la source étant reliée à la borne T, environ 1 div. par volt.

Courant. — Un intervalle entre chaque division équivaut en moyenne à une charge de 3.10^{-2} U.E.S. Ainsi un déplacement de 1 div. par sec. correspond à un courant égal à cette charge, soit 10^{-11} ampère dont la dixième partie, 10^{-12} ampère, est encore bien mesurable.

Durée d'oscillation : 1 seconde.

En résumé, l'incomparable avantage de l'appareil réside dans le fait qu'il est susceptible de travailler sans aucun accessoire (ni console murale immobile, ni batterie de haute tension, ni éclairage) et qu'il peut être approché *lui-même* de la source à mesurer, sur une table, à l'usine, à la rue ou en plein champ, loin de toute installation, à la manière d'un ampèremètre ordinaire; ainsi il peut effectuer, à part les mesures ordinaires du laboratoire (courant d'ionisation, constante diélectrique, isolements, capacités, etc.), aussi des mesures pratiquement inaccessibles à l'électromètre à cadran, telles que l'électricité atmosphérique, exploration d'un champ électrique, détection de la chute de tension ou de la surcharge d'une ligne, etc.

PHYSIQUE. — *Sur la piézoélectricité et la dissymétrie moléculaire.* Note de M. **R. Lucas**, présentée par M. A. Haller.

A la suite de leur découverte des propriétés piézoélectriques de certains cristaux, J. et P. Curie établirent la condition nécessaire pour qu'un cristal présente ces propriétés : *l'absence de centre de symétrie de l'édifice cristallin.* Les cristaux présentant l'hémiédrie à face inclinée sont précisément dans ce cas, et les deux auteurs donnèrent autrefois le critérium suivant : « *Les cristaux hémièdres à faces inclinées sont les seuls cristaux pyroélectriques, ce sont aussi les seuls capables d'acquérir l'électricité polaire par pression* »[1]. D'autre part, les milieux actifs sur la lumière polarisée ne possèdent ni plan ni centre comme élément de symétrie, et l'on sait que les corps actifs à l'état liquide, ou à l'état de solution, donnent des cristaux présentant l'activité optique. Il résulte de ces considérations que les composés dissymétriques

[1] Pierre Curie, *Œuvres*, p. 7.

peuvent fournir des cristaux piézoélectriques, et à ce sujet, J. et P. Curie disaient : « On peut prévoir qu'il en existe (des cristaux piézoélectriques) beaucoup d'autres parmi les substances cristallisées artificielles.

« Les corps actifs sur la lumière polarisée, par exemple, fournissent des cristaux dont certains diamètres ont leurs extrémités dissemblables » ([1]).

Le nombre des cristaux piézoélectriques connus n'étant pas très élevé (de l'ordre d'une quinzaine) il était intéressant de vérifier si les corps actifs donnaient des cristaux ayant cette propriété. Cette étude a été faite, soit à l'électromètre, comme dans les recherches de J. et P. Curie lorsque la taille des cristaux le permettait, soit à l'aide d'un dispositif d'amplification par lampes à trois électrodes, lorsque la taille des cristaux était insuffisante ou lorsqu'ils étaient trop conducteurs. Nous avons observé que tous les cristaux étudiés, au nombre de plus de trente, et appartenant à des familles chimiques variées, possèdent les propriétés piézoélectriques. En particulier, les composés suivants : l'isodulcite, la québrachite, l'iridotrioxalate de potassium et le sulfate basique de cinchonine sont sensiblement plus piézoélectriques que le quartz. Nous avons vérifié sur la québrachite (qui est en même temps pyroélectrique) la règle d'électrisation observée par J. et P. Curie, l'extrémité la plus aiguë du cristal devenant positive par compression. Parmi les cristaux étudiés, il est à noter que plusieurs ne présentent pas de facettes hémièdres, comme dans le cas des alcoylidènecamphre et de certains oxalates complexes et que, dans plusieurs cas, la symétrie correspondant à la structure ne peut être mise en évidence par l'existence de figures de corrosion. L'examen des propriétés piézoélectriques fournit dans ce cas un moyen très commode pour déceler la symétrie véritable du cristal alors que peuvent échouer les procédés ordinairement employés.

D'autre part, le fait qu'il ne semble pas exister d'exceptions à cette règle que : *tout corps actif donne des cristaux piézoélectriques*, conduit à penser que les molécules actives présentent une polarité électrique des atomes constitutifs, cette polarité étant sans doute l'origine de la cohésion des cristaux organiques comme le suggère M. Mauguin ([2]). Cette polarité électrique, jointe à l'absence de centre de symétrie dans la molécule, entraîne l'existence d'un moment électrique permanent et rattache les corps actifs aux diélectriques du type de la théorie de Debye.

([1]) Pierre Curie, *loc. cit.*

([2]) Ch. Mauguin, *La structure des cristaux*, p. 203.

Les composés suivants ont servi de base à notre étude :

Groupe des dérivés du camphre. — Benzalcamphre, anisalcamphre, méthylsalicylalcamphre, benzalcamphre parachloré, paradiéthyl et paradiméthylaminobenzalcamphre, anisylcamphre, benzylcamphre, dibenzylcamphre, bromobenzylcamphre, diméthylcampholamide, camphorate acide de méthyl α, phénylfenchol.

Groupe des alcaloïdes. — Chlorhydrate de cinchoniline, chlorocadmiate d'oxycinchonine α, chlorozincate de cinchonine, cinchoniline, hydrate de cinchonine, sulfate basique de cinchonidine, chlorhydrate d'uréoquinine, biiodhydrate de quinine, sulfate basique de cinchonine, bromhydrate de quinine, chlorhydrate d'ergothionéine.

Groupe des complexes. — Iridooxalate de potassium, iridotrioxalate de potassium, rhodoxalate de potassium ainsi que plusieurs composés formés par association de ces complexes entre eux, mais jouissant du pouvoir rotatoire (complexes racémiques de M. Delépine). Citons encore deux cobaltitriéthylènediamine et l'asparagine.

ACOUSTIQUE. — *Sur les zones de silence et leur relation avec les caractères météorologiques.* Note de M. **Ernest Esclangon**, présentée par M. Émile Borel.

Les explosions de la Courtine ont attiré à nouveau l'attention sur les zones de silence vis-à-vis desquelles des explications diverses ont été émises.

La plus simple de ces explications et, à notre avis, la plus probable consiste dans l'effet des circonstances météorologiques, par l'action combinée de la température et du vent qui, en produisant des déviations continues (parfois discontinues) des rayons sonores, peuvent provoquer des retours vers le sol et même des concentrations en certains points de l'énergie acoustique.

L'explication par une réflexion dans les très hautes couches de l'atmosphère à une altitude de l'ordre de 80 ou 100^{km}, dans des régions où la pression est de l'ordre d'une fraction de millimètre, paraît peu admissible en raison de la perte considérable d'énergie qu'éprouveraient de ce fait les rayons sonores dans le double trajet qui leur serait imposé. En outre, un fait d'observation particulièrement important milite contre cette hypothèse, c'est celui des bolides qui, malgré les puissantes ondes de choc qu'ils développent dans les régions élevées de l'atmosphère, sont presque toujours silencieux pour les observateurs terrestres.

Dans un Mémoire imprimé en 1916 aux *Archives de la Commission de Gavre* [1], nous avons donné une théorie détaillée des zones de silence basée sur les caractères météorologiques, étayée sur de nombreuses observations et qui permet, étant déterminés ces caractères par des sondages aériens, de dresser, en quelque sorte *a priori*, les cartes acoustiques qui leur correspondent.

La théorie est d'ailleurs facile. Si l'on désigne par $u(x, y, z)$, $v(x, y, z)$, $w(x, y, z)$, les composantes de la vitesse du vent au point de coordonnées x, y, z de l'atmosphère, par $a(x, y, z)$ la vitesse propre du son en ce point (c'est-à dire en milieu supposé calme) sous la dépendance de la température et peut-être de la composition de l'air, par $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ les composantes de la *vitesse absolue* d'un rayon sonore passant en x, y, z, par α, β, γ les cosinus directeurs de la normale à l'onde (distincte ici de la tangente au rayon), l'application du principe d'Huyghens donne immédiatement les six équations suivantes pour déterminer $x, y, z, \alpha, \beta, \gamma$ en fonction du temps t :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= u + a\alpha, & \frac{d\alpha}{dt} &= -p + R\alpha; \\ \frac{dy}{dt} &= v + a\beta, & \frac{d\beta}{dt} &= -q + R\beta, \\ \frac{dz}{dt} &= w + a\gamma. & \frac{d\gamma}{dt} &= -r + R\gamma, \end{aligned}\right.$$

où l'on a posé

$$p = \alpha\frac{\partial u}{\partial x} + \beta\frac{\partial v}{\partial x} + \gamma\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial x},$$

$$q = \alpha\frac{\partial u}{\partial y} + \beta\frac{\partial v}{\partial y} + \gamma\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial a}{\partial y},$$

$$r = \alpha\frac{\partial u}{\partial z} + \beta\frac{\partial v}{\partial z} + \gamma\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial a}{\partial z},$$

$$R = p\alpha + q\beta + r\gamma.$$

Les fonctions u, v, w sont, en outre, liées par l'équation de continuité.

Dans le cas particulier très étendu où l'on suppose que la vitesse du vent est horizontale et dépend seulement de l'altitude z (u et v seules fonctions de z); que la vitesse du son a est aussi fonction de la seule altitude z, les équations précédentes deviennent facilement intégrables.

En posant

$$\alpha = \cos h \cos\varphi, \qquad \beta = \cos h \sin\varphi, \qquad \gamma = \sin h,$$

[1] *Sur les phénomènes sonores engendrés par les canons et les projectiles*, Mémoire n° 5 (*Archives de la Commission de Gâvre*, décembre 1916).

on en tire immédiatement

$$\varphi = \text{const.}; \qquad \frac{a}{\cos h} + u\cos\varphi + v\sin\varphi = \text{const.};$$

ce qui détermine par conséquent l'inclinaison h du rayon sonore en fonction de z.

On en déduit ensuite

$$\frac{dx}{dz} = \frac{u + a\cos h\cos\varphi}{a\sin h}, \qquad \frac{dy}{dz} = \frac{v + a\cos h\sin\varphi}{a\sin h};$$

ce qui conduit à des quadratures, puisque u, v, a, h sont fonctions connues de z.

Nous avons, dans le Mémoire précité, développé le calcul, à titre d'exemple et en vue des besoins du repérage par le son, dans l'hypothèse d'un vent de direction constante variant avec l'altitude z sous la forme $v = v_0 + kz + \frac{\lambda}{2}z^2$; la vitesse du son étant elle-même donnée par $a = a_0 - k'z - \frac{\mu}{2}z_2$. On trouve ainsi, au point de vue qualitatif, une dizaine de types de cartes acoustiques, avec des zones de silence successives, ou des renforcements suivant certaines directions, ou enfin, dans certains cas, de véritables foyers acoustiques en certains points. La première zone de silence peut parfois débuter au centre même de l'explosion (qu'elle comprend à son intérieur); au voisinage de la source, le son ne parvient ainsi que par diffraction. Cette circonstance se présente notamment lorsque la température décroît rapidement à partir du sol, la vitesse du vent étant nulle ou très faible [1] (temps beau et chaud au sol, sans vent). A faible distance, le long de la surface du sol, le temps est pour ainsi dire alors acoustiquement « bouché ».

Il nous est arrivé sur terrain plat, au bord de la mer, d'entendre très bien le canon à 15^{km} de la batterie, de ne plus l'entendre à 10, alors que les observateurs restés en place à 15^{km} continuaient à l'entendre parfaitement.

Dans d'autres circonstances, il existe des directions privilégiées qui ne sont pas nécessairement celles du vent (ou de sa direction opposée) le long desquelles l'énergie acoustique a une intensité toute particulière.

Il n'existe donc aucune disposition immuable concernant les zones de silence; celles-ci comportent des variations continuelles en rapport avec les caractères météorologiques du moment dont elles dépendent; une connais-

---

(1) Plus exactement lorsque le gradient de vitesse en fonction de l'altitude est très faible.

sance parfaite de ces caractères permet de les prévoir, de les calculer et d'en dresser les cartes, pour ainsi dire *a priori*.

Si les rayons sonores partis du sol et susceptibles d'y revenir avec une énergie sensible atteignaient des hauteurs très considérables dans l'atmosphère, à l'abri par conséquent des fluctuations météorologiques, on devrait retrouver des caractères constants et fondamentaux dans l'observation des zones de silence.

L'absence de ces caractères d'une part, le silence habituel des bolides d'autre part, peut-être aussi la considération de cette vieille et banale expérience par laquelle on montre que le son ne se transmet pas à quelques décimètres dans le vide grossier d'une cloche pneumatique, indiquent que la très faible densité de l'atmosphère aux très hautes altitudes est un obstacle infranchissable pour les rayons sonores, même les plus puissants, qui se produisent à la surface du sol.

RADIATION. — *Définition spectrophotométrique des couleurs de fluorescence.* Note de MM. **Henri George** et **Edmond Bayle**, présentée par M. Jean Perrin.

Un grand nombre de corps manifestent une vive fluorescence quand on les expose au rayonnement ultraviolet d'un arc à mercure filtré par un écran à l'oxyde de nickel ($\lambda = 3650$ Å). On a cherché à tirer parti de ce phénomène pour obtenir rapidement, par simple examen, des indications sur la nature des corps complexes; si, par exemple, on examine ainsi diverses poudres blanches, on obtient immédiatement une première discrimination analogue à celle qu'on pourrait faire entre les corps de couleur différente (¹).

Si l'on veut pousser l'étude jusqu'à la détermination de véritables caractères analytiques, il est nécessaire de donner pour chaque corps une mesure de l'intensité de la lumière émise dans des conditions d'excitation déterminées et de définir la couleur de cette lumière. En employant des colorimètres (Nutting), on peut étudier la couleur de fluorescence comme la couleur d'un pigment et fixer sa tonalité en longueur d'onde, sa saturation, c'est-à-dire la proportion de lumière blanche qu'elle contient et son éclat. On peut également évaluer la couleur en fonction des trois compo-

(¹) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 632.

santes fondamentales et lui trouver un point représentatif dans le triangle de Maxwell.

Ces méthodes ne présentent pas d'intérêt si l'on désire préciser les caractères analytiques de la fluorescence. Par exemple, beaucoup de corps présentent des fluorescences blanchâtres de teinte très voisine qu'il est impossible, en opérant comme ci-dessus, de définir ou de distinguer. Par contre, l'examen des spectres de ces lumières voisines met en évidence des différences très nettes dans la répartition de l'intensité.

Nous proposons de définir la fluorescence observée en traçant la courbe de la répartition dans le spectre normal de l'intensité visible, la lumière du Soleil étant prise comme définition de la lumière blanche et les intensités étant rapportées à la sensation qu'elles produisent sur l'œil humain.

Nous opérons de la manière suivante :

1° Nous étudions au spectrophotomètre (Yvon) par rapport à une source, elle-même étalonnée par rapport au Soleil, le spectre de fluorescence; nous obtenons une courbe (1) donnant pour chaque valeur de λ le rapport de l'intensité du corps fluorescent à l'intensité de la lumière blanche prise comme étalon. Par convention, toutes les radiations composant la lumière blanche ont l'intensité 1; la lumière blanche est donc représentée entre les limites du spectre visible par une parallèle à l'axe des λ. Dans ces conditions la courbe (1) définit en chaque point du spectre l'intensité de la fluorescence.

2° D'autre part, nous traçons une fois pour toutes, d'après Coblentz et Emerson [1], la courbe (2) de visibilité de l'œil humain en fonction de la longueur d'onde. Cette courbe représente les sensations produites sur l'œil par des radiations d'égale intensité. On peut remarquer qu'elle traduit dans le domaine physiologique les conventions définissant la lumière blanche.

Nous multiplions ensuite les ordonnées de la courbe (1) par les ordonnées correspondantes de la courbe (2). Nous obtenons ainsi la courbe (3) cherchée.

Cette courbe donne les valeurs relatives des radiations visibles composant la lumière de fluorescence. Son tracé présente des particularités très caractéristiques qu'il est intéressant de comparer à la courbe d'absorption du même corps. De plus son aire est proportionnelle à l'intensité lumineuse totale du corps fluorescent. Il n'y a donc aucune difficulté en

(1) *Sc. Pap. Bur. of St.*, n° 303, septembre 1917.

employant cette méthode, à classer une série de corps par ordre d'intensité de fluorescence, quelle qu'en soit la couleur. Il suffit d'évaluer les aires des courbes correspondantes.

Nous avons supposé pour simplifier qu'il s'agissait d'un spectre normal. Il y a lieu pour les spectres de prisme de tracer la courbe de dispersion du spectrophotomètre et d'effectuer pour chaque valeur de la longueur d'onde la correction nécessaire.

Cette méthode s'applique également à la définition des couleurs et aux problèmes de la photométrie hétérochrome.

SPECTROSCOPIE. — *Nouveaux spectres émis par un atome neutre de lithium.* Note de M. **Max Morand**, présentée par M. A. Cotton.

1. Aux raies nouvelles observées dans le spectre de la tache lumineuse des rayons positifs de lithium, et dont les longueurs d'onde ont été données dans une Note précédente, viennent s'ajouter les raies suivantes : λλ 4256 (int. 0), 4244 (2), 4187 (1), 4066 (0), 4053 (1), 3841 (1), 3818 (00), 3756 (0), 3653 (0), 2808 (2), 2525 (0) A°.

Ces raies, pour la plupart assez faibles, sont difficiles à repérer. Il peut y avoir sur leur détermination une erreur de 1 ou 2 angströms. La raie qui avait été primitivement pointée à λ 3715 A°, a, en réalité, une longueur d'onde voisine de 3713 A°.

2. Les raies 5488, 4244, 3841, 3653 forment une série dans laquelle la différence des nombres d'ondes de deux termes consécutifs est presque égale à celle qui existe entre les termes de la série diffuse du spectre d'arc ordinaire du lithium. La constante R a la même valeur dans ces deux séries (109728), mais la constante d est différente; elle vaut $-0,0013$ dans le spectre d'arc ordinaire et $-0,0016$ dans cette nouvelle série. D'autre part, les formules représentant ces deux séries $(2p - md)$ diffèrent par le terme constant $2p$ qui vaut 28580 dans la série diffuse ordinaire et 30426 dans la nouvelle série. Ces deux séries ne peuvent donc être émises par le même atome de lithium, bien qu'il soit neutre dans les deux cas.

Considérons maintenant cette série comme la série diffuse d'un nouveau spectre dont la raie 3713 serait le premier terme de la série principale. Si l'on calcule à partir de ces données la position des raies de la série fine $(2p - ms)$, on trouve précisément pour le deuxième, le troisième et le quatrième terme de cette série les longueurs d'onde des raies 4814, 4053 et

3756 (le premier terme de la série fine se trouve dans l'infrarouge, et n'a pu être observé). On peut donc résumer comme suit les raies de ce nouveau spectre :

λ	3713 (int. 4)	$1s-2p$	premier terme de la série principale.
	4814 (int. 2)	$2p-3s$	série fine.
	4053 (int. 1)	$2p-4s$	
	3756 (int. 0)	$2p-5s$	
	5488 (int. 3)	$2p-3d$	série diffuse.
	4244 (int. 2)	$2p-4d$	
	3841 (int. 1)	$2p-5d$	
	3653 (int. 0)	$2p-6d$	

Nous avons déjà vu que la constante d est plus petite que celle du spectre ordinaire. Il en résulte que les niveaux md sont plus grands dans le nouveau spectre. Il en est de même des niveaux mp et ms, puisqu'on a

$$2p = 30426, \qquad 2p_{\text{ord}} = 28580;$$
$$1s = 57358, \qquad 1s_{\text{ord}} = 43482.$$

Le potentiel d'ionisation de l'atome neutre qui émet ce spectre est de 7,1 volts (déterminé par la grandeur de $1s$), alors que ce potentiel est, comme on sait, de 5,36 volts pour l'atome de lithium ordinaire.

3. J'ai précédemment indiqué comment on est amené à considérer deux formes différentes du lithium ionisé — que j'ai désignées, par analogie avec l'hélium, paralithium (forme normale) et ortholithium (forme instable). Or puisque le lithium ionisé peut exister sous deux formes, on devait s'attendre à trouver parmi les raies nouvelles un nouveau spectre d'arc du lithium : le paralithium, en se neutralisant, émet le spectre d'arc ordinaire, tandis que l'ortholithium doit émettre un autre spectre d'arc un peu différent. Telle est l'explication du nouveau spectre dont je viens de donner les principales raies. Sa découverte est une excellente confirmation de l'existence des deux formes du lithium ionisé. Il existe donc deux spectres d'arc et deux spectres d'étincelle, correspondant au para et à l'ortholithium. Mais tandis que le spectre d'arc ordinaire nécessite une très faible excitation, le spectre d'arc de l'ortholithium nécessite une excitation égale à celle qui produit de l'ortholithium (environ 20 volts), et c'est pour cela que ce spectre n'avait encore jamais été observé. A ces 4 spectres il faut ajouter le spectre d'étincelle du second ordre dû à l'atome deux fois ionisé.

4. Nous avons remarqué plus haut que les niveaux de l'ortholithium correspondent à des énergies plus faibles que les niveaux du paralithium

(c'est-à-dire à des nombres d'ondes plus grands). Ceci pouvait se prévoir facilement. En effet, les deux électrons qui entourent le noyau sont très près de celui-ci dans le cas du paralithium (2 orbites à 1 quantum), et beaucoup plus éloignés dans le cas de l'ortholithium (1 orbite à 1 quantum, 1 orbite à 2 quanta). Il en résulte que l'effet d'écran, dû à ces deux électrons par rapport au troisième, est plus petit dans le cas de l'ortholithium que dans celui du paralithium, et les constantes s, p, d, ... sont alors plus petites. Les niveaux sont représentés par des nombres d'ondes plus grands; le spectre est déplacé du côté des petites longueurs d'onde. Le tableau suivant donne les valeurs des constantes pour les deux formes de lithium :

	Para.	Ortho.
s........	$0,600844 - \frac{0,01582}{m}$	$0,3655 + \frac{0,0176}{m}$
p........	$-0,047$	$-0,10094$
d........	$-0,0013$	$-0,0016$

5. Tous les éléments plus lourds que l'hydrogène possèdent une première couche électronique K de deux électrons autour du noyau. Les deux électrons K de l'hélium et du lithium qui déterminent les formes ortho et para peuvent avoir leurs orbites croisées (para) ou coplanaires (ortho). De même les deux électrons K des atomes de poids atomique plus élevé doivent pouvoir présenter les deux configurations. Il semble que l'on puisse trouver dans cette voie l'explication de certaines raies K observées dans les spectres de rayons X d'éléments moyennement lourds et dont on n'a pas encore réussi jusqu'à présent à rendre complètement compte.

ÉLECTRO-OPTIQUE. — *L'augmentation isotrope de l'indice des liquides dans le champ électrique.* Note [1] de M. **Pauthenier**, présentée par M. Cotton.

I. Un fluide soumis à un champ électrique (ou magnétique) uniforme E, doit, selon un calcul de Helmholtz, complété par Pockels, éprouver une augmentation isotrope d'indice

$$(1) \qquad \Delta n = \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{144\pi n} c E^2$$

(ε, constante diélectrique; n, indice; c, compressibilité).

---

[1] Séance du 25 mai 1924.

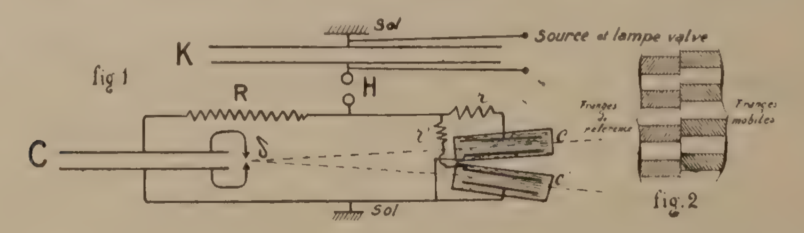
Nous avons déjà mis en évidence et mesuré (¹) dans le cas du sulfure de carbone ce phénomène auparavant hypothétique qui vient se superposer à la biréfringence.

Cette augmentation d'indice est-elle un phénomène général ? La retrouve-t-on en particulier avec les liquides très peu biréfringents où elle doit prendre vis-à-vis de la biréfringence une importance prépondérante ? Dans l'affirmative, est-elle encore, comme dans le cas du sulfure de carbone, de l'ordre de grandeur prévu par la formule (1) ?

Nous avons ainsi été amené à étudier le benzène et le tétrachlorure de carbone, respectivement huit et quarante-trois fois moins biréfringents que le sulfure de carbone.

II. Nous avons employé une méthode déjà décrite qui permet de résoudre les problèmes de ce genre en évitant tout échauffement du liquide, et fait intervenir les décharges apériodiques d'un système de condensateurs.

1° *Partie électrique.* — Comme dans l'étude des retards absolus, C est le condensateur d'éclairage, c le condensateur à benzène (*fig.* 1). Les conducteurs sont accolés,



les selfs négligeables. La connaissance exacte du champ E, sans grande importance dans la question des retards absolus, devient ici nécessaire. Nous la mesurons directement : à ce effet nous avons montré, en parallèle avec le condensateur à benzène, un petit condensateur à sulfure de carbone c' ; la détermination optique de la biréfringence instantanée de ce dernier liquide au moment où éclate l'étincelle d'éclairage δ permet d'évaluer E. Les condensateurs c et c' sont chargés depuis longtemps quand éclate cette étincelle δ (durée de charge de l'ordre des millionièmes de seconde). Par surcroît de précaution, nous avons pris $cr = c'r'$.

Le condensateur K est chargé au moyen d'un kénotron alimenté par une bobine d'induction et un Wehnelt.

2° *Partie optique.* — L'augmentation isotrope d'indice entre les armatures du condensateur c s'observe encore entre miroirs de Jamin, l'un des faisceaux lumineux passant entre les armatures, l'autre à côté. On regarde les franges d'étincelle (20 étincelles environ à la seconde) avec une lunette précédée d'un nicol à plan de vibration

(¹) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 101, 803, 1576; t. 171, 1920, p. 102. — *Annales de Physique*, t. 14, 1920, p. 239.

vertical. Aux deux bouts du condensateur à benzène, deux micas demi-onde pour le jaune moyen permettent de faire passer à volonté dans la cuve (champ E horizontal) des faisceaux vibrant soit horizontalement, soit verticalement.

Pour mettre nettement en évidence les petits déplacements des franges d'étincelle sous l'influence de l'électrostriction, nous formons à côté de l'étincelle δ l'image du filament incandescent d'une lampe Cotton. Nous juxtaposons ainsi dans le champ de la lunette (*fig.* 2) deux systèmes de franges :

1° Les franges du filament ou franges de référence; leur position échappe à l'action du champ, puisqu'elles ne lui sont soumises que pendant quelques cent-millième du temps; 2° les franges d'étincelles dont le système fait un bond quand on met en circuit le condensateur *c*. Les deux systèmes de franges sont rendus suffisamment monochromatiques par un filtre Wratten jaune moyen.

Pour avoir E on détermine la biréfringence instantanée du sulfure de carbone par la méthode classique du quart d'onde entre nicols. Le cercle de l'analyseur peut être gradué directement en volts.

III. *Résultats relatifs au benzène et au tétrachlorure de carbone.* — Les résultats suivants ont été obtenus avec deux condensateurs de 18^{cm} et de 90^{cm} de long; la longueur du champ non uniforme était dans les deux cas de $2^{cm},5$ à chaque bout :

1° Avec le condensateur de 18^{cm}, quelles que soient les durées de charge et les différences de potentiel mises en jeu (51000 volts/cm au plus comme dans 2°), on ne constate pas de déplacement appréciable des franges mobiles. La variation d'indice observée ultérieurement ne se produit donc pas dans la région non uniforme du champ.

2° Avec le condensateur de 90^{cm} et pour des durées de charge comprises entre 10^{-7} et 20×10^{-7} sec., les franges mobiles font un bond dans le sens d'un retard, que les vibrations incidentes soient parallèles ou perpendiculaires au champ E. On a donc bien affaire à une augmentation d'indice. Le bond est dans les limites indiquées indépendant de la durée de charge.

3° Avec un champ de 51000 volts/cm, et dans le cas du tétrachlorure (biréfringence négligeable), les deux bonds sont égaux et de l'ordre de $+\frac{1}{4}$ d'interfrange. Dans le cas du benzène (faiblement biréfringent), l'un des déplacements (vibrations parallèles au champ) est encore sensiblement de $+\frac{1}{4}$ d'interfrange, l'autre plus petit.

4° La superposition de la biréfringence à l'électrostriction donnée par la formule (1) fait alors prévoir, pour le tétrachlorure, deux déplacements égaux à $+0,22$ interfrange, pour le benzène deux déplacements de $+0,25$ et $+0,14$ interfrange pour les vibrations parallèles et perpendiculaires au champ.

IV. *Conclusions.* — Les résultats précédents, rapprochés de nos observations antérieures sur le sulfure de carbone, montrent l'existence certaine de l'électrostriction, équivalente à une *condensation* du liquide dans le champ électrique uniforme.

Ce phénomène n'a aucun rapport avec la biréfringence; dans les trois cas cités, correspondant à des biréfringences très différentes, son ordre de grandeur au moins est donné par la formule (1).

Notre installation insuffisante pour la production régulière des hauts potentiels rend provisoirement difficiles des mesures précises et un contrôle étendu des prévisions théoriques.

OPTIQUE. — *Origine des anomalies de la dispersion rotatoire de l'acide tartrique.* Note [1] de MM. **Thomas Martin Lowry** et **Percy Corlett Austin**, présentée par M. A. Cotton.

Dans une Note récente [2], M. Longchambon a fait une application importante de la théorie, proposée il y a longtemps par Arndtsen [3], d'après laquelle les anomalies de la dispersion rotatoire de l'acide tartrique seraient dues à la superposition des dispersions, toutes deux normales, mais inégales, de deux composants l'un droit, l'autre gauche. M. Longchambon suggère que ces deux composants sont : 1° un *acide α-tartrique gauche*, pour lequel le pouvoir rotatoire spécifique pour la raie jaune du mercure serait $\alpha_j = -70°$ et le rapport des pouvoirs rotatoires pour les deux raies bleue et jaune $\frac{\alpha_b}{\alpha_j} = 2,14$, comme dans l'acide cristallisé; 2° un *acide β-tartrique droit* pour lequel on aurait $\alpha_j = +15°$, $\frac{\alpha_b}{\alpha_j} = 1,30$, ces valeurs étant obtenues en extrapolant jusqu'aux dilutions infinies les résultats des mesures faites sur les solutions dans l'eau de diverses concentrations.

Je trouve excellente l'idée qu'a eue M. Longchambon d'identifier les cristaux *lévogyres* de l'acide *d*-tartrique (qui ont une dispersion normale) avec un des deux constituants d'Arndtsen, sous le nom d'acide α-tartrique. Mais l'autre constituant, appelé β-tartrique par M. Longchambon, existe-

(1) Séance du 19 mai 1924.

(2) Longchambon, *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 951.

(3) Arndtsen, *Annales de Chimie et de Physique*, t. 54, 1858, p. 409.

t-il à l'état pur dans des solutions aqueuses très diluées? Voici comment on peut résumer les raisons qui empêchent d'admettre que la dilution dans l'eau puisse transformer complètement l'acide α en acide β.

a. Dans le cas analogue de la mutarotation du glucose on admet généralement que l'α glucose cristallisé (qui peut être considéré comme l'homologue inférieur de l'α-méthylglucoside) représente une des molécules qui interviennent dans les changements du pouvoir rotatoire; mais le produit final de la mutarotation est seulement un mélange en équilibre de α-glucose et de β-glucose et non du β-glucose pur (correspondant au β-méthylglucoside). Ce deuxième composé peut, toutefois, être séparé à l'état pur par la cristallisation dans l'eau à température élevée (100° par exemple).

b. Arndtsen admet que les deux composants qui donnent lieu à la dispersion anomale ont eux-mêmes une dispersion normale. Mais l'étude des courbes qui représentent le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique à différentes dilutions (¹) montre nettement que la dispersion rotatoire serait encore anomale pour une dilution infinie, puisque les rotations passeraient alors par un maximum pour $\lambda = 4500$ U.A environ.

c. Cette conclusion est appuyée par l'analyse mathématique de la forme des courbes, de dispersion (²). Cette analyse montre que la valeur minima du rapport $\frac{\alpha_b}{\alpha_j}$ dans un composé à dispersion normale est obtenue quand la loi de Biot se vérifie, c'est-à-dire quand ce rapport a la valeur $\frac{(5780)^2}{(4358)^2} = 1,76$. Le corps que M. Longchambon propose d'appeler acide β-tartrique, et auquel il attribue, pour le rapport $\frac{\alpha_b}{\alpha_j}$, la valeur 1,30 seulement, doit par conséquent montrer une dispersion anomale et peut être lui-même, d'après l'hypothèse d'Ardntsen, considéré comme contenant deux sortes de molécules. Par conséquent il est plus correct de le considérer comme un mélange en équilibre d'acides α et β plutôt que comme de l'acide β pur.

d. L'acide β-tartrique lui-même n'a pas encore été isolé, mais on en connaît des dérivés : Ainsi l'émétique droit paraît être simplement un dérivé de l'acide β-tartrique droit hypothétique, car sa courbe de dispersion, tout à fait normale, est très bien représentée par la formule (³) :

$$[M] = \frac{142,78}{\lambda^2 - 0,04936}.$$

En le dissolvant dans un excès d'alcali il devient fortement lévogyre, mais donne à son tour une dispersion rotatoire normale

$$[M] = \frac{-89,48}{\lambda^2 - 0,06275}.$$

Ce produit lévogyre paraît être un dérivé de l'acide α-tartrique lévogyre de M. Longchambon.

(¹) LOWRY et AUSTIN, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, t. **222**, 1922, p. 275.

(²) LOWRY, *Trans. Chem. Soc.*, t. **103**, 1913, p. 1062 et suiv.

(³) LOWRY et AUSTIN, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, t. **122**, 1922, p. 304, 305, 308.

c. De même l'acide borotartrique, pour lequel

$$[M] = \frac{24,08}{t - 0,0248},$$

doit être un dérivé de son acide β-tartrique, puisque les anomalies causées par la présence simultanée des composants α et β en solution aqueuse disparaissent complètement quand on ajoute à la solution de l'acide borique en excès.

Nous conclurons donc, par conséquent, que les anomalies de la dispersion rotatoire de l'acide tartrique sont bien dues, comme le suggère M. Longchambon, à la présence simultanée des acides α et β-tartriques, mais que, tandis que l'acide α peut être séparé à l'état pur par cristallisation, l'isomère β n'a pu être jusqu'à présent séparé que sous forme de dérivés et n'est pas encore connu à l'état pur. En particulier la dilution par l'eau donne lieu, non pas à l'acide β pur, mais à un mélange en équilibre de deux isomères $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dimensions des molécules et poids moléculaires des protéines du sérum*. Note [1] de M. **P. Lecomte du Noüy**, présentée par M. Charles Richet.

Dans une Note précédente, nous avons sommairement exposé une méthode au moyen de laquelle il est possible de calculer les dimensions des molécules de substances solubles dans l'eau sous forme colloïdale. Nous avons donné les chiffres trouvés pour l'oléate de soude et pour l'albumine d'œuf cristallisable. Nous avons appliqué la même méthode à l'étude du sérum et de ses protéines, albumine et globulines. Cette Note a pour but d'exposer nos résultats.

Concentration :	$\frac{1}{120\,000}$,	$\frac{1}{130\,000}$,	$\frac{1}{140\,000}$,	$\frac{1}{150\,000}$,	$\frac{1}{160\,000}$,	$\frac{1}{170\,000}$.
Globulines totales	68,5	63,0	60,5	62,0	65,0	68,0
Albumine	66,0	68,0	60,0	72,0	71,5	71,0
Mélange (40 pour 100 globulines et 60 pour 100 albumine)	68,0	66,0	63,0	66,5	66,5	-
Sérum total	-	65,0	63,5	67,5	68,0	68,0

Le minimum de la tension superficielle de solutions d'albumine et de globulines, dans de la solution de NaCl, à 0,9 pour 100 ($p_H = 7,6$ correspon-

(1) Séance du 7 avril 1924.

dant à celui du sérum total), apparaît au $\frac{1}{150000}$ (je rappelle pour mémoire que ce minimum s'observe dans des solutions parfaitement immobiles, au bout de deux heures, au moyen du tensiomètre précédemment décrit). Le tableau ci-contre donne les chiffres en dynes par centimètre à 20° C.

La couche monomoléculaire correspond au minimum de la tension superficielle, c'est à dire au $\frac{1}{150000}$. Mais l'expérience nous démontra l'existence de deux autres minima, l'un au $\frac{1}{190000}$, très net, l'autre, moins net, entre le $\frac{1}{75000}$ et le $\frac{1}{110000}$, la valeur moyenne étant $\frac{1}{95000}$. Or le rapport des concentrations minima extrêmes est très proche de $\frac{1}{4}$, tandis que le rapport des concentrations du minimum principal au $\frac{1}{150000}$ au minimum extrême a $\frac{1}{190000}$ est $\frac{4,07}{3} = 1,36$ environ. Il est donc logique de supposer, puisqu'à plus haute dilution aucun minimum ne se produit plus, que la concentration de $\frac{1}{190000}$ correspond à une couche monomoléculaire également, mais faite de molécules disposées *horizontalement* et non *verticalement* comme au $\frac{1}{150000}$. Le rapport de leur longueur à leur largeur serait donc 1,36. Le troisième minimum, moins bien défini, correspondrait alors (l'épaisseur de la couche absorbée étant double de celle existant au $\frac{1}{190000}$) à une double couche de molécules horizontales, probablement encombrée d'un assez grand nombre de molécules verticales.

Nous pouvons dès lors calculer non seulement la longueur des molécules, mais encore leur diamètre, et par conséquent, leur volume. Connaissant leurs densités respectives, nous obtenons leur poids, qu'il suffit de multiplier par le nombre d'Avogadro N pour avoir le poids moléculaire de la substance. Il est évident que la valeur de la méthode dépendra surtout de la forme que l'on attribuera aux molécules, que l'on pourra supposer cylindriques ou prismatiques, mais de toute façon l'ordre de grandeur sera le même.

Les calculs effectués donnent les résultats suivants :

	Longueur.	Épaisseur.	Poids moléculaire.
Albumine	$4,41.10^{-7}$ cm	$3,25.10^{-7}$ cm	36600
Globuline Totales ...	$4,32.10^{-7}$ cm	$3,18.10^{-7}$ cm	35060

Si la molécule est supposée cylindrique, le poids moléculaire de l'albumine est 28750 est celui des globulines totales : 27600. Pour ces calculs, nous avons pris la valeur de $N = 6,2.10^{23}$ (Millikan).

Il est à remarquer que Sorensen a donné, comme valeur du poids moléculaire de l'albumine d'œuf, 34000, et qu'il est probablement le seul qui

ait tenu compte dans ses mesures, de la concentration en ions H. La haute valeur de ces poids moléculaires est peut être due au fait que 4^{mol} sont accolées, cette association correspondant à un état particulièrement stable. On pourrait alors admettre que, dans certaines conditions, la scission de ces molécules peut se produire. L'épaisseur d'une molécule d'albumine serait dans ce cas $1,62.10^{-7}$ cm, et sa longueur resterait égale à $4,41.10^{-7}$ cm. Son poids moléculaire serait 9150; et 8750 pour la moyenne des globulines. Lorsque 2^{mol} seraient associées, on trouverait comme poids moléculaire 18300 pour l'albumine et 17500 pour la moyenne des globulines. Ces derniers chiffres expliqueraient les valeurs trouvées par le calcul, par Mathews, et qui sont aux environs de 16000.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la filiation des polymétaphosphates.* Note (¹) de M. Paul Pascal, présentée par M. H. Le Chatelier.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, le trimétaphosphate de sodium subit, à température élevée, une transformation très nette. On obtient à 607° un sel soluble précipitant la plupart des réactifs métalliques, mais, à température plus élevée, apparaît une petite quantité du sel insoluble de Kurrol qui rétrograde vers l'hexaméthylphosphate quand la fusion s'est produite; on aboutit alors rapidement à l'hexamétaphosphate pur.

Cette évolution comporte, comme nous venons de le reconnaître, le passage momentané du sel à l'état de tétramétaphosphate; mais la constatation directe du phénomène est rendue très difficile par la vitesse de retour au trimétaphosphate, et le fait nous avait échappé dès l'abord.

La meilleure manière de caractériser le tétramétaphosphate, annoncé par son état cristallin, sa non hygroscopicité et l'aspect plus grenu de ses précipités, consiste dans l'étude de la conductibilité de ses solutions; on le distingue alors facilement de l'hexamétaphosphate, hygroscopique, beaucoup moins conducteur, et du trimétaphosphate dont tous les sels sont solubles.

Or, en chauffant le trimétaphosphate de sodium entre la température de transformation (607°) et le point de fusion (640°), puis en trempant brutalement au mercure, on obtient un sel intégralement soluble, dont les conductibilités à 25° satisfont, selon les conditions de l'expérience, aux diffé-

(¹) Séance du 19 mai 1924.

rences extrêmes suivantes :

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 124,4 - 89,2 = 35,2,$$
$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 124,0 - 90,3 = 33,7,$$

au lieu des valeurs

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 126,8 - 86,3 = 40,6,$$
$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 119,4 - 89,3 = 30,1$$

qui correspondent respectivement au tétramétaphosphate et au trimétaphosphate purs. On pouvait songer à une trempe incomplète, et cette présomption s'est trouvée vérifiée de deux façons.

Tout d'abord on a constaté que le retour du sel précédent au trimétaphosphate s'effectuait :

En moins de 1 minute à................	605°
4-5 minutes...........................	586
15-16 »	544
40-45 »	507

Dans ces conditions l'étroitesse du domaine d'existence des tétramétaphosphates (au plus égal à l'intervalle 607°-640°) expliquait les difficultés de la trempe.

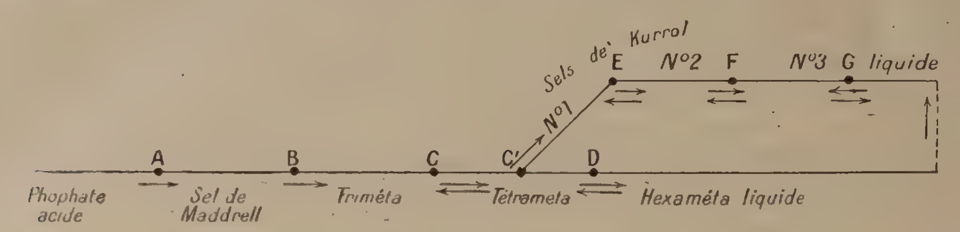
D'autre part, on a constaté directement sur le tétramétaphosphate pur que le chauffage au-dessous de 607° le ramenait à l'état de trimétaphosphate, et que la fusion le transformait en hexamétaphosphate.

Les mêmes phénomènes s'observent avec les sels de potassium, mais, cette fois, le trimétaphosphate donne surtout du sel insoluble de Kurrol et la proportion des formés solubles est trop faible pour provoquer la rétrogradation.

La filiation bifurquée : triméta- tétraméta- hexamétaphosphate, d'une part, et triméta- tétraméta- sel de Kurrol d'autre part se trouve donc bien établie. En tenant compte de la transformation possible du sel de Maddrell en trimétaphosphate, on voit donc que toute l'échelle des températures se trouve occupée par les domaines d'existence des polymétaphosphates bien définis. Les autres, parfois décrits de façon contradictoire, sont des mélanges incomplètement évolués, et la viscosité fréquente de leurs solutions tient à la présence des sels de Kurrol dissous à la faveur des variétés solubles.

Nous laissons hors de cause les monométaphosphates, préparés par nous il y a un an; ils traversent sans modification moléculaire toute l'étendue de l'échelle des températures.

On peut résumer tous ces faits dans le diagramme ci-dessous, où les flèches simples indiquent les transformations qui paraissent jusqu'ici irréversibles.



Les températures de transition sont les suivantes :

	A.	B.	C.	C'.	D.	E.	F.	G.
Métaphosphate de sodium.	250°	505°	607°	»	640°	595°	725°	810°
Métaphosphate de potassium.	»	<170°	»	320°	960°	420°	505°	838°

Dans leur évolution complexe, les sels de potassium décrivent de préférence l'arc supérieur, tandis que les sels de sodium cheminent plutôt sur la branche inférieure du diagramme. Mais l'indépendance des deux routes n'est pas absolue et nous montrerons ailleurs que l'on peut saisir, au cours du chauffage des hexamétaphosphates solides ou liquides, une échappée momentanée vers les sels de Kurrol, au moins dans la zone des températures moyennes. Ce phénomène était d'ailleurs imposé par la possibilité de passer de l'hexamétaphosphate surfondu au sel de Kurrol cristallisé.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une anomalie cinétique observée dans la réduction du chlorure mercurique par le formiate de sodium.* Note [1] de MM. F. **Bourion** et **E. Rouyer**, présentée par M. G. Urbain.

Dans un très intéressant travail d'ensemble où il s'est principalement préoccupé de trouver les relations entre les coefficients de température de vitesses de réactions catalysées et non catalysées, M. Dhar [2] a rencontré des exemples où l'ordre de réaction qui se dégage de l'étude cinétique est distinct de celui qui se déduit de l'équation de réaction.

Mais s'il est des cas où de telles anomalies, qui sont assez fréquentes,

---

[1] Séance du 26 mai 1924.

[2] N.-R. Dhar, *Ann. de Chimie*, 9e série, t. 11, 1919, p. 130.

s'expliquent aisément, il en est d'autres où aucune interprétation n'a été donnée. C'est ce qui se produit notamment lors de la réduction du chlorure mercurique par le formiate de sodium, étudiée par M. Dhar,

$$(1) \qquad 2\,Cl^2Hg + H-CO^2Na = ClNa + ClH + CO^2 + 2\,ClHg,$$

que cette équation fait considérer comme trimoléculaire et que du point de vue cinétique, ce savant estime bimoléculaire.

Dans le but de rechercher l'origine de cette divergence, nous avons repris cette étude, en nous plaçant dans des conditions variées, pour voir si les résultats obtenus par M. Dhar ne tenaient pas aux liaisons particulières imposées par la méthode d'isolement d'Ostwald, qu'il a appliquée, en utilisant un excès de réducteur.

Nous avons en outre appliqué la méthode d'isolement avec un excès de chlorure mercurique, puis examiné la marche cinétique avec des proportions quelconques des deux substances, l'acide chlorhydrique formé étant neutralisé par de l'acétate de sodium introduit dans le mélange. Donnons les résultats relatifs aux trois séries suivantes :

Première série : $Cl^2Hg\,\frac{M}{80}$. $H-CO^2-Na\,\frac{M}{40}$;

Deuxième série : Cl^2Hg 0,215 M. $H-CO^2Na$ 0,0213 M. CH^3-CO^2Na 0,25 M;

Troisième série : Cl^2Hg 0,0628 M. $H-CO^2Na$ 0,236 M. CH^3-CO^2Na 0,212 M.

Pour une évolution allant du tiers à la moitié environ de la masse de la substance la moins abondante introduite, k_1 décroît de 21,8 pour 100 (1re série), 12 pour 100 (2e série) et k_2 croît de 14,5 pour 100 (1re série), de 8 pour 100 (2e série); puis K_2 (ordre global) décroît de 17,5 pour 100, tandis que K_3 (ordre global) décroît de 86 pour 100 pour la 3e série.

Ces résultats, joints à beaucoup d'autres, confirment ceux de M. Dhar, et sont dans l'ensemble un peu plus favorables à une réaction bimoléculaire qu'à une réaction trimoléculaire; les coefficients k_1 et K_2 décroissent lentement, les coefficients k_2 et K_3 croissent un peu plus rapidement; mais les différences dans la variation relative de ces paramètres ne nous ont pas paru suffisantes pour tirer des conclusions certaines quant à l'ordre de la réaction.

Pour trancher la question, nous avons cherché s'il n'était pas possible de réaliser des conditions où l'on puisse observer une meilleure constance du coefficient de vitesse. Nous y sommes parvenus en employant un grand excès d'acétate ou de formiate de sodium. Voici des résultats relatifs à la

température de 50° :

$$Cl^2Hg\ \frac{120}{M}\cdot\ H - CO^2Na\ \frac{M}{12}\cdot\ CH^3 - CO^2Na\ \frac{7}{12}M\ \text{(isolement)}.$$

Temps........	0'.	30'.	45'.	60'.	90'.	105'.	120'.
$a - x$........	10	7,650	6,701	5,90	4,554	3,918	3,440
$k_1 \times 10^2$......	"	0,388	0,386	0,382	0,380	0,387	0,386
$k_2 \times 10^2$......	"	0,102	0,109	0,116	0,133	0,148	0,159

Le paramètre k_1 offre donc une constance remarquable, tandis que k_2 croît de 56 pour 100 du commencement à la fin de l'évolution.

En examinant à 40° des mélanges de concentrations en formiate 30 fois (1re série), 50 fois (2e série), 80 fois (3e série) plus grande que celle du chlorure mercurique de concentration $\frac{M}{120}$, nous avons observé pour une évolution allant du tiers aux deux tiers de la masse de Cl^2Hg introduite, que le coefficient k_1 décroît de 13,9 pour 100 (1re série), 5,3 pour 100 (2e série) et 4 pour 100 seulement (3e série), tandis que k_2 croît successivement de 29 pour 100 (1re série), 43,6 pour 100 (2e série) et 51,4 pour 100 (3e série).

La constance de k_1 s'observe donc plus vite en présence d'un excès d'acétate que de formiate; mais dans les deux cas, en présence d'un excès suffisant de sel alcalin, l'ordre est 1 par rapport au chlorure mercurique, et au total la réaction est sans ambiguïté bimoléculaire.

Ces résultats suggèrent l'idée que la réalisation d'une allure cinétique régulière est liée à la formation d'un complexe entre le chlorure mercurique et le sel alcalin.

Pour nous en rendre compte, nous avons appliqué la méthode ébullioscopique que nous avons décrite antérieurement, à des mélanges en proportions variables de chlorure mercurique et d'acétate de sodium, en ayant égard à l'association du chlorure mercurique [1], la méthode cryoscopique étant ici défaillante, par suite de la faible solubilité de ce dernier sel. On a :

Volume p. 100 d'acétate.	15	20	30	33,3	40	50	60	70	80	90
Écarts................	0,214	0,272	0,302	0,310	0,303	0,278	0,244	0,192	0,139	0,071

avec de très bons paliers et un maximum très net vers 33,3 d'acétate, caractérisant la combinaison $[2Cl^2Hg^1, CH^3 - CO^2Na]$.

(1) F. Bourion et E. Rouyer, *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 154; t. 178, 1924, p. 86.

Nous admettrons par analogie l'existence d'un sel de même type, entre le chlorure mercurique et le formiate de sodium, que la méthode ébullioscopique ne saurait nous révéler.

Il est dès lors raisonnable d'interpréter les faits de la manière suivante : en présence d'un excès suffisant de sel alcalin pour que l'on puisse regarder le chlorure mercurique comme intégralement engagé dans une combinaison complexe, on aura :

$$(2) \quad [2Cl^2Hg, CH^3-CO^2Na] + H-CO^2Na \rightleftharpoons CH^3Na + 2ClHg + \ldots,$$

$$(3) \quad [2Cl^2Hg, H-CO^2Na] + H-CO^2Na = H-CO^2Na + 2ClHg + \ldots,$$

et l'on doit observer une réaction bimoléculaire avec un coefficient de vitesse constant en accord avec l'expérience.

Si l'excès de sel alcalin est insuffisant, il reste un peu de molécule simple Cl^2Hg, les réactions (1), puis (2) ou (3) se produisent simultanément, la molécule Cl^2Hg étant plus rapidement détruite que la molécule complexe, le coefficient de vitesse correspondant étant vraisemblablement très supérieur à celui des réactions (2) et (3); de là, l'abaissement observé pour les paramètres k_1 ou K_2 lorsque le temps croît.

Il est hautement probable que la réaction (1) est trimoléculaire, comme le veut l'équation chimique; mais l'observation de la constante de K_3 est rendue impossible par la formation secondaire d'acide formique, qui réduit beaucoup plus lentement Cl^2Hg que les ions formiques $H - CO^2$.

MINÉRALOGIE. — *La kämmererite des chromites de Yougoslavie.* Note [1] de M. Fran Tućan.

On sait que dans les fentes et cavités de quelques chromites [2] se présentent parfois des minéraux du groupe des chlorites dans la constitution desquels entre une quantité plus ou moins grande de chrome. Ce sont : la kämmererite, le rodochrome, la kotchubéite. La kämmererite et le rhodochrome appartiennent tous deux au groupe de la pennine [3]; le premier

---

(1) Séance du 26 mai 1924.

(2) Spécialement dans celles de l'Oural (Bissersk, le lac Itkul, aux environs de la rivière Iremel, près de Miask), en Pennsylvanie (comté de Lancaster, Texas), en Californie (Green Valley), en Écosse (île d'Unst), en Suède (Norbotten), en Styrie (Kraubat), en Grèce (île de Tinos). Cf. Hintze, *Handbuch der Mineralogie*, t. 2, Leipzig, 1897, p. 688.

(3) A. Des Cloizeaux, *Manuel de Minéralogie*, t. 1, Paris, 1862, p. 439 et 441.

se trouve soit en petits cristaux, soit en masses grenues ou fibreuses, le second en masses compactes ou écailleuses, tandis que la kotschubéite est à rattacher au clinochlore ([1]). C'est au chrome qui entre dans la constitution de ces chlorites qu'est due leur coloration rouge ([2]).

Les chlorites chromifères (spécialement les kämmererites) se sont développées aussi dans les fentes et cavités de certaines chromites de Yougoslavie. Elles y sont assez répandues. On les trouve en Bosnie, en Serbie, en Macédoine, d'ordinaire dans les serpentines qui dérivent par métamorphisme de la lherzolite. J'ai recueilli un assez grand nombre de ces chromites en Macédoine, aux environs d'Alchar et de Rojden, pour étudier leur nature chimique et leur genèse.

Ces chromites, tantôt à gros grain (par exemple, à Ela Virote au sud d'Alchar), tantôt à grain fin (Arnitchko à l'ouest de Rojden), renferment un minéral de couleur rouge qui s'est rassemblé entre les grains de la chromite ou qui recouvre d'une couche mince la surface des échantillons. Après séparation à l'aide de la liqueur de Thoulet ou bien à la pince, de la chromite pulvérisée, on voit que le minéral constitue de petites écailles de couleur lilas, à éclat nacré; les lames plus épaisses ont une teinte rouge et un éclat vitreux. Au microscope elles ont un polychroïsme faible, rose pâle parallèlement à la direction d'allongement des lamelles, rose très pâle presque incolore perpendiculairement. Dans les lames minces, le minéral est incolore. Les couches fibreuses donnent des teintes de polarisation bleues et le signe de l'allongement des fibres est positif. Les lames de clivages parallèles à la base sont toujours obscures entre nicols croisés; observées en lumière convergente, elles montrent une croix noire se disloquant légèrement.

Pour l'étude chimique et la détermination du poids spécifique, le minéral a été séparé à l'aide de la liqueur de Thoulet, d'une part de la chromite d'Ela Virote (analyse I); d'autre part, de la chromite d'Arnitchko (analyse II). J'ai obtenu les résultats suivants :

([1]) N. de Kokcharow, *Materialen zur Mineralogie Russlands*, t. 4, Saint-Pétersbourg, 1862, p. 132.

([2]) W. Vernadsky, *Zur Theorie der Silikate*, *Zeits. für Krist.*, t. 34, 1901, p. 53. Dans les chromites des Toplye Klyoutchi dans l'Oural, Arzruni fait mention de cristaux de kämmererite de couleur verte passant au bleuâtre. (*Ibid.*, t. 8, 1884, p. 330).

	I.	Rapports moléculaires.	II.	Rapports moléculaires.
SiO^2	33,03	5477	31,33	5195
Al^2O^3	7,20	704	8,28	810
Cr^2O^3	10,19	670	11,72	771
FeO	0,96	133	1,09	151
MgO	36,17	8970	34,73	8613
H^2O	12,88	7149	13,13	7287
	100,43		100,28	

Le minéral est donc de la kämmererite, et d'après ces analyses la formule de la kämmererite n° 1 serait $(Cr, Al)^2 Si^4 O^{22} Mg^6 H^{10}$, tandis que celle de la kämmererite n° 2 serait $(Cr, Al)^2 Si^3 O^{20} Mg^6 H^{10}$, ce qui correspondrait, d'après les idées de M. W. J. Vernadsky (¹), à un mélange isomorphe d'un alumosilicate de magnésie et d'un chromosilicate de magnésie que l'on peut envisager comme des sels complexes acides de l'acide alumosilicique $Al^2 Si^4 O^{22} H^{22}$ et de l'acide chromosilicique $Cr^2 Si^3 O^{22} H^{22}$ pour la kämmererite n° 1, et des acides $Al^2 Si^3 (OH)^{18} . 2 HO^2$ et $Cr^2 Si^3 (OH)^{18} . 2 H^2 O$ pour la kämmererite n° 2.

Ces kämmererites sont assez difficilement attaquables par l'acide chlorhydrique concentré. Après calcination au rouge blanc, leur poudre a été attaquée pendant 15 heures par cet acide qui a été ensuite porté à l'ébullition pendant une demi-heure; après plusieurs évaporations à sec il reste 7.45 pour 100 de kämmererite inattaquée. Sans chauffage préalable ce résidu est de 8,49 pour 100. Ces chlorites perdent leur eau à haute température; à 300°C., elles sont encore intactes.

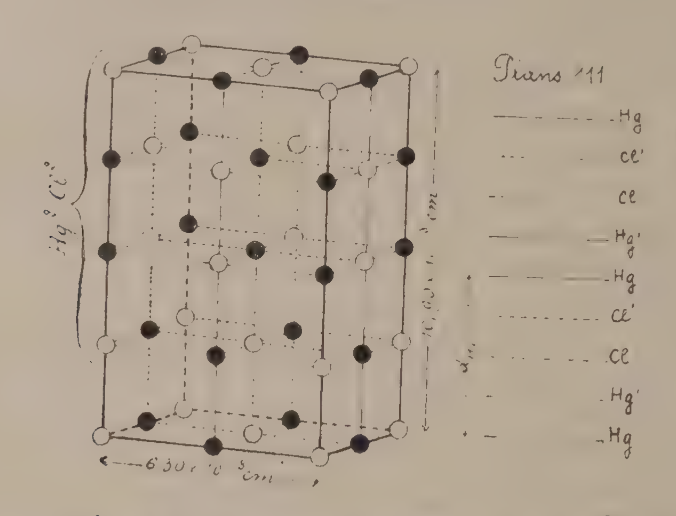
La détermination du poids spécifique, par la méthode du pycnomètre a donné : 2,59 pour la kämmererite d'Ela Virote (à la température de 16°,5.) et 2,67 pour la kämmererite d'Arnitchko (à la température de 21°,5).

CRISTALLOGRAPHIE. — *Arrangement des atomes dans les cristaux de calomel.* Note (²) de M. **Ch. Mauguin**, présentée par M. Wallerant.

Les chimistes ne sont pas absolument d'accord sur la formule à attribuer au calomel : HgCl ou Hg^2Cl^2. Opérant avec un produit rigoureusement

(¹) *Op. cit.*, p. 65, et *Bull. Acad. Imp. Sc.*, Saint-Pétersbourg, 1909, p. 1183.
(²) Séance du 26 mai 1924.

sec, Baker [1] a trouvé une densité de vapeur correspondant à Hg^2Cl^2; mais il suffit d'une trace d'humidité pour que la densité s'abaisse de moitié; on suppose qu'il y a alors dissociation en $HgCl^2 + Hg$, mélange ayant exactement la densité d'une vapeur formée de molécules HgCl, quoique le fait ne soit pas établi en toute certitude.



Je me suis demandé si l'étude de la structure des cristaux au moyen des rayons X ne pourrait pas fournir quelque argument nouveau en faveur de l'une ou l'autre formule. Voici les résultats obtenus :

Le calomel a pour maille un prisme droit à base carrée dont les dimensions sont $a = 6{,}30 \cdot 10^{-8}$ cm, $c = 10{,}90 \cdot 10^{-8}$cm. Tenant compte de la densité 7,14 du cristal, on trouve que cette maille renferme 8 atomes Hg et 8 atomes Cl.

Dans un réseau quadratique simple, l'équidistance des plans réticulaires (pqr) est donnée par la formule générale $d_{pqr} = \dfrac{a}{\sqrt{p^2 + q^2 + \frac{a^2}{c^2} r^2}}$. Les équidistances des plans réticulaires du calomel suivent une loi plus compliquée. On a trouvé en effet :

d_{pqr}, pour les plans à trois indices impairs (111, 113, 131, ...);

$\frac{1}{2} d_{pqr}$, pour les plans dont l'indice r relatif à l'axe vertical est pair (100, 110, 102, ...);

(1) Baker, *Journ. Chem. Soc. Trans.*, t. 77, 1900, p. 646-648.

$\frac{1}{4} d_{pqr}$, pour les plans ayant un indice r impair mais où un autre indice est impair (001, 101, ...).

Les plans ayant un ou deux indices pairs donnent des spectres dont l'intensité décroît régulièrement quand on passe d'un ordre au suivant.

Les plans à trois indices impairs se comportent comme ceux du diamant : absence du spectre de deuxième ordre; le spectre de quatrième ordre est plus intense que celui de troisième ordre.

On rend compte de toutes ces particularités par la structure représentée sur la figure où les cercles blancs désignent par exemple les atomes Cl, les cercles noirs les atomes Hg. Les 16 atomes de la maille ont pour coordonnées

Cl	$0\ 0\ 0$	$0\ 0\ \frac{1}{4}$	Hg	$0\ 0\ \frac{1}{2}$	$0\ 0\ \frac{3}{4}$
	$0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$0\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}$		$0\ \frac{1}{2}\ 0$	$0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}$
	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4}$		$\frac{1}{2}\ 0\ 0$	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4}$
	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}$		$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}$

(les arêtes de la maille étant prises pour unités).

Cette structure rappelle un peu celle du chlorure de sodium, mais les rangées verticales au lieu de la suite alternée ClNaClNa offrent la suite ClClHgHgClClHgHg....

Les intervalles entre les plans réticulaires suivent bien la loi qui a été indiquée plus haut.

L'allure régulière de la réflexion des rayons X sur les plans à un ou deux indices pairs (100 par exemple) est une conséquence du fait que ces plans, portant à la fois les deux sortes d'atomes (HgCl), sont tous identiques entre eux séparés par des intervalles constants.

Les plans à trois indices impairs (111 par exemple) ne renferment qu'une sorte d'atomes Hg ou Cl; ils se suivent à des intervalles égaux avec un ordre de succession que nous représenterons par HgHg', ClCl', HgHg', ... Les plans Hg' étant au quart de l'intervalle qui sépare les plans Hg, supposons l'incidence des rayons X telle que la différence de marche entre les ondes réfléchies par deux plans Hg consécutifs soit égale à 2λ (réflexion du deuxième ordre). Entre les ondes réfléchies par un plan Hg et un plan Hg' voisins, la différence de marche sera $\frac{\lambda}{2}$; les vibrations réfléchies par les

plans Hg′ annuleront par interférence les vibrations réfléchies par les plans Hg. De même les vibrations réfléchies par les plans Cl′ annuleront les vibrations réfléchies par les plans Cl. D'où disparition complète du spectre de deuxième ordre. Dans le quatrième ordre, il y aura au contraire accord de phase entre les vibrations réfléchies par tous les plans Hg ou Cl; le spectre de quatrième ordre se trouvera ainsi renforcé. Bref, la structure rend compte de tous les faits observés.

Entre un atome Hg et un atome Cl voisins placés sur une même rangée verticale, la distance est $2,72.10^{-8}$ cm, tandis que la distance entre un atome Hg et les atomes Cl voisins placés sur des rangées verticales différentes est $3,15.10^{-8}$ cm. La distance la plus petite doit correspondre à une liaison des atomes plus intime. Il paraît assez naturel d'admettre qu'une suite Cl Hg Hg Cl prise sur un axe vertical représente une molécule de calomel qui recevrait alors la formule Hg^2Cl^2.

Je montrerai dans un autre Recueil comment cette structure rend compte des clivages du calomel.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence du Danien et de l'Éocène inférieur en Transcaucasie méridionale; limite entre le Secondaire et le Tertiaire.* Note de M. **Pierre Bonnet**, présentée par M. Henri Douvillé.

On a considéré jusqu'à présent, en se basant sur les travaux d'Abich, que la limite entre le Secondaire et le Tertiaire en Transcaucasie méridionale était marquée par une lacune englobant la fin du Crétacé et le commencement de l'Éocène; elle se serait traduite par la discordance angulaire du Nummulitique moyen transgressif, avec puissant conglomérat de base, sur le Maestrichtien redressé.

Mais j'ai constaté que cette lacune n'existe pas dans les parties les plus bathyales du centre du massif. Là, en effet, j'ai pu observer sa réduction progressive ainsi que l'atténuation de la discordance, qui finit par disparaître totalement. J'ai pu relever quelque coupes où, *entre le Maestrichtien à* Stegaster *et le Nummulitique moyen à* Num. aturicus, *signalés par Abich, s'intercalent en concordance des formations encore inconnues ici, comprenant le Danien et l'Éocène inférieur* ([1]).

([1]) C'est à M. H. Douvillé que je dois la détermination des fossiles cités dans cette Note de l'Éocène inférieur; c'est donc à lui qu'est due la confirmation paléontologique de l'existence des formations de cet âge.

Voici, en effet, la succession concordante dont j'ai pu observer les termes successifs :

Éocène moyen.....	b. Calcaires à *Num. aturicus* Joly et Leym.
	a. Calc. cristallins blancs à *Num. distans* Desh.
Éocène inférieur...	b. Calc. cristallins à *Discocyclina* cf. *Archiaci* Schl., *D. Douvillei* Schl., fragments de Lamellibranches.
	a. Calc. gréseux bréchoïde à rares Discocyclines, Lithothamniées, Bryozoaires, localement Huîtres.
Montien ?..........	Grès jaunes rosés à débris charbonneux formant localement lignites, tubes de vers.
Danien............	Calc. gris compacts à *Isopneustes* (*I. aturicus* Seunes, *I. Gindrei* Seunes), *Coraster sphæricus* Seunes.
Maestrichtien......	Calc. jaunes à *Stegaster*.

En raison de la présence du Danien et de l'Éocène inférieur certains, la limite entre le Secondaire et le Tertiaire se place évidemment entre ces deux termes, soit au-dessus, soit au-dessous des couches gréseuses à restes végétaux. L'absence de tout élément paléontologique caractéristique dans ces grès ne permet pas de trancher péremptoirement la question de leur rattachement soit au sommet du Danien, soit au Montien; mais leur passage lithologiquement insensible à la base de l'Éocène inférieur les soudant intimement à cette formation semble militer en faveur de leur attribution au Tertiaire. Celle-ci paraît d'autant plus plausible que, dans les régions néritiques, l'Éocène moyen transgressif et discordant sur le Crétacé présente à la base des grès roses semblables surmontant des conglomérats; par contre, je n'ai jamais rencontré de formations analogues dans le Crétacé supérieur. Il est donc logique de les ranger dans le Montien et de faire débuter ici le Tertiaire par ces couches gréseuses littorales, avec lesquelles change brusquement le régime bathyal du Danien, et qui passent insensiblement aux couches littorales de la base de l'Éocène inférieur.

Quoi qu'il en soit de leur attribution au Crétacé ou à l'Éocène, il résulte de l'examen de cette coupe qu'*il existe toujours en Transcaucasie méridionale, à la limite du Secondaire et du Tertiaire, même dans les parties profondes à série concordante et continue, des contre-coups des mouvements antélutétiens*. Ces derniers, sans atteindre dans ces points l'ampleur de véritables mouvements orogéniques et provoquer des plissements, lacunes et discordances, comme dans les parties néritiques, sont néanmoins suffisamment importants pour y amener, entre le Crétacé et l'Éocène, un brusque exhaussement du fond, établissant temporairement pendant cette

période-limite un stade littoral avec grès à pistes et débris de plantes.

Cet exhaussement a pour résultat l'anéantissement des faunes crétacées d'Échinides; aussi, lors de l'approfondissement graduel de l'Éocène assistons-nous, avec l'arrivée des eaux transgressives, à l'apparition cryptogène d'une nouvelle faune planctonique tertiaire, sous forme d'Orthophragmines d'abord et de Nummulites ensuite. Il en résulte donc que malgré la continuité des dépôts entre le Crétacé et l'Éocène, dans ces régions bathyales, la limite paléontologique est aussi nettement tranchée que dans les parties néritiques.

De plus, j'ai observé dans les régions semi-bathyales septentrionales, groupées au voisinage des rebroussements secondaires de la ligne des volcans, un type intermédiaire particulier, formant le passage entre les deux précédents. La série Maestrichtien-Éocène moyen est encore représentée, continue et concordante; mais l'Éocène inférieur, et même la base de l'Éocène moyen sont différents; pauvres en fossiles, ces formations accusent, par la nature détritique de leur faciès, l'absence d'Orthophragmines, la présence de Nummulites granuleuses, un caractère beaucoup plus littoral que dans les régions bathyales. Les coupes que j'ai relevées peuvent se résumer ainsi :

Éocène inférieur...	*c*. Grès avec éléments volcaniques, rares Nummulites roulées, parmi lesquelles *Num. Lucasi* Defr. *b*. Grès avec éléments volcaniques, *Num. uroniensis* (de la Harpe) Arn. Heim, très rare, dents de *Lamna*. *a*. Grès grossier, glauconieux, très rares débris d'Huîtres.
Montien?..........	Flysch gréseux gris, sans restes organiques, avec fucoïdes et traces mécaniques.
Danien..........	Calcaires gris compacts, rares fragments d'*Isopneustes*.

J'ai constaté en outre que, dans l'Éocène inférieur, les matériaux volcaniques et la glauconie augmentent, et le caractère littoral s'accentue vers la ligne de rebroussement volcanique secondaire d'Akhmangan. Il semble donc qu'il existait dans cette partie du massif un haut-fond occupé par un centre éruptif qui aurait fonctionné précisément à l'époque des mouvements antélutétiens, et il est permis d'admettre qu'à son voisinage immédiat se réalisait le type avec lacune stratigraphique englobant le Montien et l'Éocène inférieur, lacune qui serait comblé par des formations volcaniques.

En résumé, j'ai constaté que le passage entre le Secondaire et le Tertiaire en Transcaucasie méridionale est représenté selon trois modes différents, dont un seul était connu jusqu'ici, et que ces trois types, qui se ren-

contrent en différents points épars de la Mésogée, sont réalisés ici dans une seule et même région. J'ai pu établir de plus qu'ils sont ici fonction des conditions bathymétriques, intimement liées, pour cette période-limite comme pour les périodes précédentes aux rebroussements volcanisés.

On peut donc schématiser l'ensemble de la façon suivante :

1° *Type néritique*, près des rebroussements, *avec mouvements orogéniques antélutétiens provoquant une lacune Danien-Éocène inférieur*. Type déjà connu et le plus fréquemment réalisé ici, comme aussi d'ailleurs dans toute la Mésogée.

2° *Type bathyal*, vers le milieu des arcs, *avec série continue et concordante du Maestrichtien au Nummulitique; sans mouvements orogéniques*, mais avec contre-coup de ces mouvements provoquant un stade régressif littoral gréseux à plantes entre le Danien et l'Éocène inférieur. Type difficilement observable, cantonné dans les synclinaux, très rarement connu dans la Mésogée.

3° *Type intermédiaire*, avec série également concordante, mais épisode littoral gréseux régnant pendant tout l'Éocène inférieur, persistant au début de l'Éocène moyen, et révélant par la présence d'éléments volcaniques remaniés dans les grès, l'existence d'éruptions contemporaines des mouvements antélutétiens.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Rubiacées. Développement de l'embryon chez le* Sherardia arvensis *L.* Note de M. **René Souèges**, présentée par M. L. Guignard.

La méthode, qui a servi à donner une définition du type embryonnaire des Solanacées ([1]) et à rattacher à ce type l'embryon du *Linum catharticum* ([2]) permet encore de faire entrer dans le même cadre l'embryon du *Sherardia arvensis*.

Comme chez le *Solanum*, il se constitue, dans cette espèce, aux dépens du proembryon bicellulaire (*fig.* 1), une tétrade proembryonnaire de quatre cellules superposées (*fig.* 2). Celle-ci, par bipartition de ses quatre éléments constitutifs, donne naissance à un proembryon octocellulaire, qui peut revêtir deux aspects différents,

---

([1]) R. Souèges, *Recherches sur l'embryogénie des Solanacées* (*Bull. Soc. botanique de France*, t. 69, 1922, p. 163, 236, 352, 555).

([2]) R. Souèges, *Embryogénie des Linacées. Développement de l'embryon chez le* Linum catharticum *L.* (*Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 1307).

selon que la cellule terminale, *l*, se segmente verticalement (*fig.* 4, 6) ou horizontalement (*fig.* 5, 7).

La mode de construction de toutes les formes proembryonnaires, que l'on rencontre ultérieurement, peut être interprété en prenant pour base l'un ou l'autre de ces deux



Fig. 1 à 29. — *Sherardia arvensis* L. — Les principales étapes du développement de l'embryon: *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *l*, cellule-fille supérieure de *ca*, engendrant la partie cotylée; *l'*, cellule-fille inférieure de *ca*, donnant naissance à la partie hypocotylée; *m*, cellule-fille supérieure de *cb*, produisant le primordium de la coiffe et la portion moyenne, rétrécie, du suspenseur; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb*, surtout génératrice des éléments vésiculeux du suspenseur; *pe*, périblème; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire. G. = 290.

types octocellulaires. Par exemple, les proembryons représentés en 8, 12, 13, 14 se rattachent nettement au type octocellulaire à sept étages de la figure 6 et présentent à leur tour deux variations importantes dant le mode de cloisonnement des deux cellules superposées dérivées de l'élément *l'* : le plus généralement, la cellule-fille supérieure de cet élément se segmente verticalement (*fig.* 12, 13); dans d'autres cas, elle se divise horizontalement comme sa sœur, pour donner deux nouveaux éléments superposés

(*fig.* 14); enfin parfois, les deux cellules-sœurs superposées se partagent par une paroi méridienne en deux éléments juxtaposés.

Au type octocellulaire à huit étages de la figure 7 se relient les proembryons représentés en 9, 10 et, sans aucun doute, beaucoup d'autres, plus âgés, que l'on ne peut, passé ce stade, c'est-à-dire après formation de la première cloison longitudinale dans la cellule du sommet, différencier des précédents. Il est nécessaire d'ajouter que certaines formes, par exemple celle qui se trouve représentée en 15, paraissent devoir se rattacher à un proembryon octocellulaire à six étages, comprenant en *l'* deux éléments juxtaposés. Ce proembryon qui serait identique à celui qui se différencie, de manière constante, chez les *Nicotiana*, n'a pas été rencontré chez le *Sherardia arvensis*.

D'une manière générale, on peut établir que l'élément *l* de la tétrade, après s'être cloisonné longitudinalement ou transversalement, donne naissance, abstraction faite de l'épiderme, à trois ou quatre assises cellulaires aux dépens desquelles s'édifie la partie cotylée (*fig.* 17 à 28); que l'élément *l'*, par subdivision plus ou moins précoce en deux, trois ou quatre assises horizontalement disposées, engendre la partie hypocotylée et les initiales de l'écorce au sommet radiculaire (*fig.* 17 à 28); que l'élément *m*, en se partageant par un nombre indéterminé de cloisons transversales, donne une série de cellules très aplaties, dont la supérieure préside incontestablement à la construction du primordium de la coiffe, tandis que toutes les autres entrent dans la constitution du suspenseur; que l'élément *ci*, enfin, produit la portion la plus importante de ce dernier organe, dont les cellules se renflent en forme de vessie, se disloquent plus ou moins et occupent, au sein de l'albumen, les positions les plus variées (¹).

A partir du stade octocellulaire, il n'est pas possible de fixer les limites exactes des parties du corps proembryonnaire qui dérivent des quatre premiers blastomères. A cet égard, les observations qui ont été présentées au sujet des *Datura* et des *Solanum*, quant à l'interprétation du mode de construction des formes proembryonnaires, pourraient être reproduites au sujet du *Sherardia arvensis*. Dans ce dernier cas, comme dans les deux précédents, cette interprétation n'est le plus souvent qu'hypothétique, étant données la diversité et parfois la complexité des formes que l'on rencontre et dont les figures 10 à 29, trop peu nombreuses, ne peuvent donner qu'une idée bien incomplète.

On peut dire en terminant que les analogies, qui se dégagent de ces variations multiples, paraissent être, entre les Solanacées et le *Sherardia arvensis*, une cause de rapprochement tout aussi importante que celle qui résulte de l'identité des processus des premières segmentations. On peut ajouter, en outre, que le type embryonnaire des Solanacées, qui, en raison de ses irrégularités, semblait tout d'abord aberrant et exceptionnel, prend maintenant une signification réelle, revêt une entité véritable, puisqu'il se trouve déjà représentatif d'un groupe de formes appartenant à trois familles différentes.

(¹) Voir F. E. Lloyd, *The comparative embryology of the Rubiaceæ* (*Memoirs of the Torr. bot. Club*, t. 8, 1899-1902, p. 1).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des formiates sur la croissance de certaines plantes cultivées en pot.* Note de M. **Charles Richet** fils, présentée par M. Charles Richet.

Nous ne relaterons ici que les expériences faites avec les formiates de soude et de chaux sur le blé (variété Blé de Noé) et l'orge (variété Chevallier); les expériences faites avec les formiates d'ammoniaque, de magnésie et de fer, ou avec l'acide formique, ne nous ayant donné que des résultats décevants.

Nous mettions de la terre dite de jardin dans des pots de 200^{cm^3} et 30^{cm^2} environ de surface. Nous les ensemencions de 7 à 10 grains d'orge ou de blé chacun. Chaque série comprenait 10 pots et 10 témoins. Les formiates de soude ou de chaux étaient dissous dans une certaine quantité d'eau avec laquelle nous arrosions les pots; dans quelques expériences nous avons mis une quantité déterminée de formiate sec dans les pots. La quantité minima fut de 10^{mg}, la quantité maxima de 1g.

Au bout de quelques jours, généralement 18 pour l'orge et 25 pour le blé, nous comptions le nombre de germes poussés et nous pesions la récolte (c'est-à-dire l'ensemble des tiges). Nous n'avons jamais attendu que les plantes aient atteint leur maturité. Nos expériences étaient faites dans le laboratoire, à une température oscillant entre 12 et 18°, d'octobre 23 à mars 24.

Il est à noter que, dans nos toutes premières expériences, nous avons omis de compter le nombre de germes poussés et nous n'avons fait que peser la récolte.

Nous avons fait 27 expériences : nous n'en avons éliminé aucune. Pour chaque série d'expériences nous donnons trois chiffres : le premier représente le poids total de la récolte; le deuxième, le nombre de tiges; le troisième, le poids moyen de chaque tige.

Il nous paraît prudent, vu la méthode employée, de ne tenir compte dans nos conclusions que des différences notables.

I. De l'ensemble de nos 27 expériences ressortent les chiffres suivants (les témoins étant par définition égalisés à 100) :

Poids total	117
Nombre de tiges	113
Poids moyen de chaque tige	103

Ainsi l'*augmentation moyenne du poids d'une récolte quand on ajoute à la terre du formiate est de* 17 *pour* 100. Cette augmentation porte exclusivement sur le nombre des germes qui ont poussé : elle ne porte presque pas sur le poids de chaque tige.

II. Si l'on groupe nos expériences en deux séries : la première, dans laquelle on a mis du formiate en même temps que la graine (13 expériences); la deuxième (14 expériences), où l'on a mis le formiate quelques jours après l'ensemencement (4 à 17 jours après) lorsque les graines commençaient à germer, on a les chiffres suivants :

113-112-101 contre 119-115-103.

D'où la seconde conclusion : *les formiates agissent sensiblement de la même façon, qu'on les mette dans la terre au moment de l'ensemencement ou au début de la germination.*

III. *Les résultats sont très comparables avec le blé et avec l'orge.*

On a avec le blé (22 expériences) les chiffres

118-116-101

et avec l'orge (5 expériences)

110-105-114.

IV. Si l'on dissocie l'action du formiate de soude et du formiate de chaux, on a les chiffres suivants, qui indiquent que l'action de l'un ou l'autre de ces formiates est comparable.

Formiate de soude (11 expériences) :

119-102-105;

Formiate de chaux (16 expériences) :

114-115-99.

V. En groupant les expériences d'après la quantité de formiate, on a

Premier groupe : 10^{mg} (5 expériences)................ 102-101-101
Deuxième groupe : de 10 à 50^{mg} (12 expériences)....... 126-115-106
Troisième groupe : de 50^{mg} (10 expériences)........... 114-112-101

Avec 10^{mg} *par pots, l'action du formiate est insignifiante, l'optimum est atteint vers* 30^{mg} *et ne baisse que lentement; l'action est encore évidente à* 260^{mg} par pots, et elle ne devient nulle que vers 1^{g}.

Cette action des formiates sur les plantes est intéressante à rapprocher de l'action qu'on leur a attribuée (sans preuves d'ailleurs) sur l'homme.

Nous n'avons pu observer leur transformation en formol. Cependant il nous paraît évident que les formiates n'agissent pas à la manière des engrais. Ils n'augmentent pas le poids de chaque plante, mais ils permettent la germination d'un plus grand nombre de graines.

ANTHROPOLOGIE PRÉHISTORIQUE. — *Utilisation d'une illusion d'optique d'ordre photographique pour l'étude des sculptures sur rochers préhistoriques.* Note (1) de M. **Marcel Baudouin**, présentée par M. Charles Richet.

Depuis vingt ans, j'ai photographié un très grand nombre de pierres à cupules, c'est-à-dire à cavités, en forme de coupes, creusées par l'Homme néolithique, ou accidentelles et travaillées ultérieurement.

Quand on prend un négatif photographique de ces sculptures, on obtient la meilleure épreuve, lorsque le cliché a été fait parallèlement à la surface de la pierre, c'est-à-dire quand l'axe de l'objectif est normal à l'ouverture des cupules, qui, alors, ont un contour très régulier, net et non déformé par une prise de vue oblique. Le jeu des ombres au fond de la cavité — surtout quand on opère en plein air et au soleil — est parfait et permet alors de se rendre bien compte de la forme et du mode de fabrication des cupules (*Polissage* terminal, etc.).

Supposons réalisée une parfaite épreuve positive sur papier, placée devant nos yeux, en position archéologique, c'est-à-dire le haut de la photographie correspondant au haut de la pierre. Nous distinguons admirablement alors tous les creux, bien isolés, et leurs caractères propres.

Mais fermons les yeux un instant, et, pendant ce temps, retournons l'épreuve sur papier de 180°; puis rouvrons brusquement les yeux, en regardant la photographie.

Alors, chose étonnante et qui surprend tous ceux qui font cette simple expérience, les creux (cupules) apparaissent sous forme de *boutons* très saillants, en segments de sphère et forment des *reliefs* très distincts. Autrement dit, *on voit en relief ce qui était en creux*... Illusion d'optique, certainement.

On remarque parfois alors des *sillons* saillants, correspondant dans la réalité à de minces *rainures*, qui avaient échappé à la vision normale, et même de nombreux détails de sculpture, qui n'avaient pas frappé tout d'abord, se montrent. *L'œil*, par conséquent, *apprécie bien mieux les saillies que les cavités*. Le rayon visuel suit plus facilement une surface sphérique *convexe* que *concave*.

J'ai répété l'expérience sur des *photographies quelconques*, non faites par moi-même et provenant de la Dordogne, du Sénégal, de l'Isère, du Cal-

(1) Séance du 7 avril 1924.

vados, etc., même quand on opère sur des *moulages* en plâtre, des cupules, et même s'il s'agit d'épreuves tirées en *simili-gravure* par une imprimerie sur papier glacé, et bien entendu des photocollographies.

J'ai retrouvé le même phénomène sur des photographies de *meubles* provinciaux, à *bossages* très accentués; les saillants des positifs d'armoires, mais la tête en bas, deviennent des cavités! Le fait est patent, surtout pour les *monnaies*.

Cette illusion d'optique paraît due au jeu des ombres enregistrées par la lumière.

Parfois, dans des conditions très spéciales, elle se produit même en ne retournant le positif sur papier que de 90°, au lieu de 180°. C'est la même chose, qu'on opère avec un seul œil ou les deux yeux ouverts. L'éclairage du positif joue, en outre, un certain rôle. Il faut qu'il soit à droite ou à gauche suivant les cas.

Sur des positifs sur verre pour stéréoscope, le même phénomène se produit. C'est ainsi que, sur une épreuve de cercles gravés, à bouton central, du rocher de Keuz-Samaro, Sénégal, on voit, sur le cliché, le bouton en *creux* et le cercle creux en *relief!* Le même verre dans le stéréoscope, renverse les choses...

On peut observer, sur d'autres clichés de même origine et de même sorte, des rainures de cuvettes de polissoir, qui se montrent en relief et non en creux. L'effet obtenu est très frappant et absolument inattendu.

Le même phénomène s'observe, très aisément encore, sur certaines illustrations d'ouvrages techniques, obtenues à l'aide de similigravures (phototypie à la demi-teinte, etc.). Citons quelques exemples.

Dans un ouvrage sur *La Terre*, où il a reproduit des photographies de *gouttes de pluie*, un auteur, M. Robin, a formellement signalé le fait (p. 4), au demeurant, sans d'ailleurs insister sur le silence des auteurs à ce propos et sur la théorie de cette illusion d'optique.

Il est facile à constater encore sur les catalogues de vente, où des Fossiles, des Monnaies, des Tableaux, sont représentés en photogravures.

Un cas ancien m'a surtout frappé.

Dans un article de Lemesle et Peron (*A. F. A. S.*, 1880, p. 530-531), sur des prétendues empreintes de Pas d'oiseaux [1], la même illusion d'optique s'observe très nettement.

---

[1] Je considère ces pseudo-empreintes comme de vulgaires gravures sur rochers néolithiques, du type des *cavités pédiformes* de l'ouest de la France.

Or, si on lit le texte qui entoure les deux figures d'empreintes, c'est-à-dire si l'on regarde comme il convient ces dernières, on les voit *en relief*, et non en *creux* : ce qui jure avec le terme « *empreinte* », qui indique une cavité!

Mais si l'on retourne brusquement le volume de 180°, c'est-à-dire si l'on regarde les figures la tête en bas, on les voit bien en *creux*. Cela prouve seulement que les similigravures ont été *inversées* par le metteur en pages! Personne ne s'en est aperçu alors.

Mais, si l'examen la tête en bas se poursuit, les creux se transforment à nouveau en relief, surtout si, au lieu d'examiner ces figures à la lumière du jour, on les regarde le soir, à la clarté d'une lampe.

Peu importe au demeurant, en préhistoire, la théorie du phénomène. Ce que je veux surtout indiquer ici, c'est qu'il m'a donné l'idée d'étudier toujours désormais les Cupules sur pierre non pas sur le rocher même, mais au Laboratoire, et sur l'*empreinte en plâtre* prise quand on veut mouler des sculptures.

Cette épreuve négative en matière solide, facile à palper, donne bien entendu des reliefs, au lieu de creux. Et, alors, au *toucher* comme à la vue, on en distingue bien mieux toutes les particularités.

C'est ainsi que j'ai découvert que certaines cupules et certaines gravures de pieds humains, présentaient des *cupulettes*, des *rayons* divergents et de petites *rainures* presque impossibles à dépister sur les creux ou sur le terrain, et qui m'avaient jusqu'alors échappé malgré des examens très attentifs et plusieurs fois répétés (*Pied de Clisson*, etc.).

J'ajouterai que l'étude, à la pulpe du doigt, des reliefs, donne des sensations plus précises les yeux fermés que la vue elle-même des cavités correspondantes sur le positif. D'où l'aphorisme pratique : « Sur les rochers c'est à l'aide du *palper* qu'il faut faire les recherches. Le *toucher*, en l'espèce, *vaut mieux* que la *vue*. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Quelques observations sur les changements de la réaction des sérums.* Note de MM. **Harry Plotz** et **M. Schoen**, présentée par M. Roux.

Nos essais ont porté sur des sérums recueillis et conservés aseptiquement. Les mesures ont été faites dans des vases à électrode oscillants de Clark et à l'aide d'un potentiomètre de grande précision permettant la lecture directe du P_H.

Les essais faits avec du sérum normal de cheval ont fait voir que ce sérum, dont la réaction, on le sait, est presque neutre immédiatement après la coagulation du sang et qui varie légèrement d'un échantillon à l'autre ($P_H = 7,255-7,345$), devient de plus en plus alcalin lorsqu'il est exposé, en tubes ouverts, à la température de 37°. Ainsi, le P_H d'un sérum de cheval, dont la réaction initiale correspond à $P_H = 7,255$, monte à 8,28 après 5 jours et à 8,725 après 10 jours de séjour à 37°. L'augmentation de l'alcalinité progresse graduellement jusqu'à un certain maximum; la réaction se maintient alors avec de légères fluctuations. Des résultats analogues ont été enregistrés avec des sérums de lapin, de cobaye et de chien.

Les essais faits en vue de déterminer l'influence de la température sur l'alcalinisation des sérums ont montré que, à 0°, l'alcalinisation est peu marquée et qu'elle se produit très lentement. A la température du laboratoire (16-18°), l'augmentation du P_H est plus sensible et la marche de l'alcalinisation plus rapide. Les nombres trouvés avec le sérum conservé à 41° sont sensiblement analogues à ceux qu'on a observés avec le sérum conservé à 37°.

La surface du sérum en contact avec l'air, ainsi que la hauteur de la colonne du sérum dans les tubes, influent également sur la vitesse de l'alcalinisation. Plus la surface est large, et moins la hauteur de la colonne est grande, plus rapide est la marche de l'alcalinisation.

L'augmentation du P_H se produit également dans des sérums dilués avec de l'eau physiologique, dont on fait fréquemment usage en bactériologie. Cependant, la vitesse de l'alcalinisation est nettement plus lente dans les sérums dilués que dans les sérums normaux.

Il résulte de ces observations que tous les facteurs qui favorisent la dissociation des bicarbonates et le départ de CO^2 contenus dans le sérum et qui constituent la partie la plus importante de ses *tampons*, contribuent à l'augmentation de son P_H. Le P_H du sérum va-t-il se maintenir constant si l'on arrive à empêcher le départ de son acide carbonique ? L'expérience montre, en effet, que, lorsqu'on conserve le sérum dans des tubes scellés, l'alcalinisation ne se produit plus. Mais un autre phénomène a lieu : le changement de la réaction s'opère en sens opposé ; le P_H du sérum a une tendance à diminuer. Ainsi, un sérum dont le P_H initial est de 7,33 accuse, après 29 jours de séjour à 37°, en tube scellé, une réaction correspondant à $P_H = 7,00$, et, après 51 jours, son P_H atteint la valeur de 6,89. Lorsqu'on suit ce changement de la réaction vers l'acidité des sérums conservés en

tubes scellés d'une façon systématique, on constate que la chute du P_H est d'autant plus accentuée que la réaction initiale est plus alcaline.

Les faits qui viennent d'être signalés montrent que le sérum peut subir des variations considérables en ce qui concerne sa réaction réelle. Ces faits nous semblent avoir, pour les études biologiques, une importance qui ne doit pas être négligée.

PROTISTOLOGIE. — *Sur l'évolution des Infusoires des Lamellibranches; morphologie comparée des Hypocomidés. Les nouveaux genres* Hypocomina *et* Hypocomella. Note de MM. **Édouard Chatton** et **André Lwoff**, présentée par M. F. Mesnil.

Nous avons montré [1] que les Infusoires de la famille des Hypocomidés, considérés par Gruber (1884) comme des Hypotriches, par Plate (1888) comme intermédiaires entre les Ciliés et les Acinétiens, par Bütschli (1889) comme des Acinétiens primitifs et par B. Collin (1912) comme des Acinétiens néoténiques, sont en réalité des Holotriches qui se relient aux formes primitives de ce groupe par l'intermédiaire des Ancistridés et des Thigmophryidés dont ils sont dérivés. Ils forment avec ceux-ci et les Sphénophryidés, dont ils sont eux-mêmes la souche, le phylum d'Holotriches que nous avons appelé les Thigmotriches.

Notre affirmation est basée sus deux faits : 1° les Hypocomidés parasites des Mollusques, *Hypocoma patellarum* Lichtenstein (1921), *Hypocoma cardii* Ch. et Lw. (1922), *Hypocomides modiolariæ* Ch. et Lw., *Hypocomides mytili* Ch. et Lw., présentent tous une ciliature à stries méridiennes et non la ceinture ciliaire à stries concentriques caractéristiques des embryons d'Acinétiens; 2° les Hypocomidés du genre *Hypocomides*, les plus proches des Ancistridés, montrent les stades de la régression de la frange adorale ou péristomienne si développée chez ces derniers.

Mais nous n'avions pu jusqu'ici étudier les *Hypocoma* même dont l'étude avait suggéré à Collin son affirmation de leur nature acinétienne : l'*Hypocoma acinetarum* Collin (1907) et l'*Hypocoma ascidiarum* Collin (1912).

Au mois de septembre dernier, nous avons observé au Laboratoire Arago, à Banyuls-sur-Mer, un *Hypocoma* vivant sur la gouttière péricoronale de *Salpa mucronata* en compagnie de l'Acinétien *Trichophrya salparum*.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 797, 915, 1445, et t. 177, 1923, p. 81.

Il répond exactement à la description donnée par Collin (1912) de l'*Hypocoma acinetarum*, sauf pour ce qui est de la structure du champ ciliaire sur laquelle nous reviendrons. Il a comme lui cette dépression ventrale que Collin considère comme un cytostome, et le même bol alimentaire condensé dans la boucle de son macronucléus en fer à cheval ([1]).

L'étude de l'*Hypocoma acinetarum* des Salpes de Banyuls vérifie entièrement les deux faits essentiels que nous avaient fournis celle des Hypocomidés des Mollusques : 1° la disposition méridienne — et non concentrique — de la ciliature ; 2° l'existence d'un vestige de frange adorale.

Ciliature. — Elle est localisée sur la face ventrale. Le point d'émergence du suçoir étant considéré comme postérieur [et non comme antérieur (contra Collin), ceci pour des raisons que nous développerons ultérieurement], la dépression dite « cytostome » comme antérieure, la ciliature peut être décrite de la manière suivante : 1° un système droit de cinq stries marginales très rapprochées qui commencent au niveau et à droite du cytostome et finissent au pôle postérieur; 2° un système gauche de sept stries assez écartées dont quatre médianes relient le cytostome au pôle postérieur et dont trois autres à gauche de celles-là commencent en avant du cytostome et finissent en avant du point d'émergence du suçoir.

([1]) Nous nous demandons si l'*Hypocoma ascidiarum* de Collin est bien une espèce différente de l'*Hypocoma acinetarum*, parasite sur divers Acinétiens libres. Collin lui-même a remarqué que son *Hypocoma ascidiarum* se rencontre presque toujours dans le siphon des Botrylles en compagnie du *Trichophrya salparum*. Dans les *Salpa mucronata* de Banyuls, nous n'avons jamais trouvé l'*Hypocoma* qu'avec cet Acinétien, sur lui ou auprès de lui. Et nous pouvons affirmer qu'il en est parasite; car dans le bol alimentaire des *Hypocoma* nous avons reconnu la présence d'acidules, de trichites, identiques à celles que contiennent toutes les *Trichophrya* (où ils n'ont pas encore été signalés, à notre connaissance, non plus que chez les autres Acinétiens). Nous pensons que chez les Botrylles et chez les autres Ascidies, les *Hypocoma* sont liés beaucoup plus aux Acinétiens qui portent ces Tuniciers, qu'à ces Tuniciers eux-mêmes.

Collin distingue l'*Hypocoma ascidiarum* de l'*H. acinetarum* par l'absence chez le premier du cytostome, constant chez le second. Mais il faut se rappeler que Collin n'a étudié son *H. ascidiarum* que fixé et coloré. Or, dans les préparations permanentes de notre *Hypocoma* le cytostome, pourtant bien visible sur le vivant, n'est pas reconnaissable.

Nous nous demandons même si l'*Hypocoma acinetarum* se distingue spécifiquement des *Hypocoma* de Gruber et de Plate, parasite sur les *Vorticelliens* et si les différences que l'on peut relever dans les descriptions des auteurs ne tiennent pas à l'insuffisance de leurs observations.

Toutes ces stries se terminent librement, sans continuité entre elles. Leur disposition asymétrique exclut d'ailleurs une telle continuité. Et cette asymétrie même n'est pas, chez les *Hypocoma*, un caractère fortuit et insignifiant, car elle a son origine dans l'asymétrie fondamentale de la ciliature des Ancistridés qui est composée, comme on sait, de deux systèmes ciliaires indépendants. Nous avons montré que la même asymétrie se trouve conservée dans les *Hypocomides* et dans l'*Hypocoma patellarum* où les deux systèmes ciliaires se trouvent nettement séparés par une carène divisant l'aire ciliaire en deux champs inégaux.

Frange adorale. — Elle était jusqu'ici passée inaperçue de tous les auteurs. Elle est représentée par un court segment d'une vingtaine de longs cils insérés dans un sillon du tégument sur la marge dorsale droite du corps, non loin du pôle postérieur. Chez les *Hypocomides* le vestige de frange adorale est situé beaucoup plus près du pôle antérieur que du pôle postérieur. Mais on sait que chez les *Ancistrum* la frange adorale court tout le long du corps, de la bouche au pôle postérieur. Ce sont donc des régions différentes de cette frange qui ont persisté chez les divers Hypocomidés.

Si maintenant nous passons en revue les différentes formes qui constituent la famille des Hypocomidés, nous pouvons nous faire de leurs affinités et de leur position systématique la conception suivante :

A la base de la famille, en contact immédiat avec les Ancistridés, dont ils ne diffèrent que par l'absence de bouche fonctionnelle, les *Hypocomides : H. modiolariæ* et *H. mytili* qui ont une aire ciliaire asymétrique comportant deux systèmes de stries, des vestiges de ciliature générale et un segment résiduel de frange adorale, long et hélicoïdal chez le premier, très court chez le second, correspondant à la partie moyenne et antérieure de la frange adorale des Ancistridés. *Hypocoma acinetarum* avec les mêmes caractères de l'aire ciliaire, une dépression antérieure (cytostome ?) et un vestige de frange adorale correspondant au segment postérieur de cette frange. Le genre *Hypocomina*, que nous créons pour *H. patellarum*, présente aussi les mêmes caractères de l'aire ciliaire, mais cette aire est très enfoncée au-dessous du niveau du tégument ; pas de vestige de frange adorale. Le genre *Hypocomella*, que nous proposons pour *H. cardii* dont l'aire ciliaire, tout en étant asymétrique, ne comprend qu'un seul système ciliaire et qui est dépourvu de frange adorale. Cette *Hypocomella*, qui, en se fixant aux cellules branchiales du *Cardium edule*, forme un revêtement dense à l'épithélium des espaces compris entre les feuillets de la branchie, est le plus régressé des Hypocomidés que nous connaissons.

M. **Ch. Lejolivet** adresse à l'Académie un modèle de calendrier perpétuel.

La séance est levée à $15^h 45^m$.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 19 mai 1924.)

Note de M. *Jean Lecomte*, Etudes qualitatives sur les spectres d'absorption infrarouges des corps organiques. Isomérie et homologie :

Page 1699, ligne 23, *au lieu de*

$$C^6H^5.CO.C\begin{cases} C^nH^{2n+1} \\ C^pH^{2p+1} \\ CH = CH.CH^2 \end{cases},$$

lire

$$C^6H^5.CO.C\begin{cases} C^nH^{2n+1} \\ C^pH^{2p+1} \\ CH^2.CH = CH^2 \end{cases}.$$

Note de M. *Georges Kimpflin*, Perméabilité de la résine synthétique aux radiations infrarouges :

Page 1710, ligne 1, *au lieu de* 35 pour 100, *lire* 85 pour 100.

Note de M. *P. Lasareff*, Sur des relations entre la concentration atomique et des constantes mécaniques thermiques et optiques des éléments :

Page 1717, ligne 27, *au lieu de*

$$x = \beta \cos\left(a\sqrt{\frac{N}{\Lambda}t + \eta}\right),$$

lire

$$x = \beta \cos\left(a\sqrt{\frac{N}{A}}\,t + \eta\right).$$

Page 1718, ligne 2, *au lieu de* $v = \frac{\alpha}{2\pi}\sqrt{\frac{N}{A}}$, *lire* $v = \frac{a}{2\pi}\sqrt{\frac{N}{A}}$.

(Séance du 26 mai 1924.)

Note de M. *Paul Noaillon*, Sur les fonctions entières de genre inférieur à deux :

Page 1780, ligne 24, *au lieu de* < 1, *lire* $< \frac{1}{2}$.

Page 1781, ligne 6, *au lieu de* $J(\rho) = \int_0^{2\pi} C^{Z k(z)}\, d\omega$, *lire* $J(\rho) = \int_0^{2\pi} C^{Z k(z)} f(z)\, d\omega$.

Page 1782, ligne 14, *au lieu de* α et par suite $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ sont entre 0 et 1, *lire* $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ est entre 0 et 1.

Note de M. *René Audubert*, La théorie électronique et les chaleurs de formation des sels :

Page 1814, ligne 23, *au lieu de* $Q = A\left(\frac{l}{m^2} - \frac{a}{n^2}\right)$, *lire* $Q = A\left(\frac{b}{m^2} - \frac{a}{n^2}\right)$.

Page 1816, ligne 5, *au lieu de* atomatique, *lire* atomique; ligne 11, *au lieu de* prendre 63 kg-cal dans ces conditions, *lire* prendre 63 kg-cal; dans ces conditions.